

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie

Bakalářská práce

Kvantitativní stanovení amorfního podílu v krystalických materiálech použitím  
rentgenové práškové difrakce

Quantitative determination of amorphous content in crystalline materials using X-ray  
powder diffraction

Student: Adam Lipina

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.

Rok odevzdání: 2021

## Abstrakt

Kvantitativní stanovení amorfního podílu v krystalických materiálech je v současné době neodmyslitelnou součástí mnoha odvětví průmyslu. Po úvodním pojednání o obecných základech rentgenového záření, teorii rentgenové difrakce a difrakčních metodách v první části bakalářské práce je dále pozornost věnována možnostem kvantitativního stanovení amorfního podílu pomocí dat z rentgenové práškové difrakční analýzy. Představeny jsou jednotlivé metody včetně principu jejich provedení a srovnání jejich předností či nedostatků. V závěrečné části práce je stanoven amorfní podíl ve vzorcích vysokopeční strusky, která vzniká jako vedlejší produkt metalurgických procesů. Ve snaze o udržitelný rozvoj s důrazem na eliminaci nežádoucích environmentálních vlivů se pro tyto odpadní materiály hledá nové materiálové využití. Pro své latentně hydraulické vlastnosti, které jsou silně závislé na hodnotě amorfního podílu, se strusky jeví jako vhodné substituenty či aditiva pojivových materiálů, zejména cementu. Uplatnění tak nacházejí především ve stavebním průmyslu.

**Klíčová slova:** rentgenová prášková difrakce; kvantitativní analýza; amorfní podíl; vysokopeční struska

## Abstract

Quantitative assessment of the amorphous content in crystalline materials has become an integral part of many industries. After an initial description of the general principles of X-ray, the theory of X-ray diffraction and diffraction methods in the first part of the bachelor's thesis, the attention is given to the possibility of determination of the amorphous content with the data from X-ray powder diffractometry. Various methods and their principles are introduced, including the evaluation of their advantages and disadvantages. In the final part of the thesis, the amorphous content in samples of blast-furnace slag is determined. Blast-furnace slag arises as a by-product of metallurgical processes. In the pursuit of sustainable development with the emphasis on the elimination of undesirable environmental effects, a new application for these waste materials is sought. Due to its latent hydraulic properties, which are strongly dependent on the amorphous content, blast-furnace slag seems to be an adequate additive or even a substituent of binder materials, such as cement. Therefore, it can be used in various sectors of the construction industry.

**Key words:** X-ray powder diffraction; quantitative analysis; amorphous content; blast-furnace slag

## **Poděkování**

Tato bakalářská práce vznikla s podporou projektu spolufinancovaného Evropským fondem pro regionální rozvoj v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, registrační číslo projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008426.

Za ochotu a vstřícnost bych chtěl poděkovat konzultantovi panu Ing. Jiřímu Pyšovi z firmy Liberty Ostrava a.s. Na tomto místě bych rovněž rád poděkoval své vedoucí bakalářské práce Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky a čas, který mi při vypracování této práce věnovala.

# Obsah

1	Úvod .....	1
2	Teoretická část .....	3
2.1	Rentgenové záření .....	3
2.1.1	Historie a uplatnění rentgenového záření .....	3
2.1.2	Vlastnosti rentgenového záření .....	3
2.1.3	Vznik a druhy rentgenového záření .....	4
2.1.4	Monochromatizace rentgenového záření .....	7
2.1.5	Detekce rentgenového záření .....	8
2.2	Teorie rentgenové difrakce .....	12
2.2.1	Interakce rentgenového záření s látkou .....	12
2.2.2	Laueho interpretace rentgenové difrakce .....	14
2.2.3	Braggova interpretace rentgenové difrakce .....	15
2.2.4	Ewaldova geometrická interpretace rentgenové difrakce .....	16
2.2.5	Intenzita difraktovaného záření .....	18
2.2.6	Rovnice intenzity .....	24
2.3	Metody rentgenové difrakce .....	25
2.3.1	Monokrystalové metody .....	26
2.3.2	Polykrystalové metody .....	27
2.4	Kvantitativní analýza .....	30
2.4.1	Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy .....	31
3	Praktická část .....	35
3.1	Metody stanovení amorfního podílu .....	35
3.1.1	Metoda úzkoprofilová .....	36
3.1.2	Metoda vnitřního standardu .....	38
3.1.3	Metoda vnějšího standardu .....	40
3.1.4	Metoda lineární kalibrace .....	41
3.1.5	Metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze .....	42
3.1.6	Metoda známých krystalických fází .....	43
3.1.7	Metoda stupně krystalinity .....	44
3.2	Srovnání a využitelnost metod pro stanovení amorfního podílu .....	45
3.3	Analýza vzorků vysokopecní strusky .....	47
3.3.1	Příprava vzorků .....	48

3.3.2	Parametry měření.....	48
3.3.3	Kvalitativní vyhodnocení .....	48
3.3.4	Stanovení amorfního podílu .....	52
4	Závěr.....	53
	Seznam použité literatury .....	55

# 1 Úvod

Vývoj a inovace jsou charakteristickými znaky pokroku v naší společnosti. Jinak tomu není ani v oblasti materiálů. Důkladná znalost jejich vlastností je klíčová pro jejich další rozvoj. V průběhu let vznikla a do běžné praxe byla implementována řada analytických metod, které studium vlastností materiálů umožňují. Bezsporně jednou z nejvýznamnějších metod je rentgenová difrakční analýza. Ta umožňuje studium pevných krystalických látek. Kvalitativní identifikace krystalických fází přítomných ve směsi, jejich kvantitativní stanovení či zpřesňování dat krystalové struktury doposud nepopsaných krystalických fází. To je jen krátký výčet možností, které rentgenová difrakční analýza nabízí. Ačkoliv na rigorózní analýzu amorfních materiálů je tato metoda krátká, přece jen umožňuje kvantifikaci amorfního podílu ve studovaných směsích. To je důležité v mnoha materiálových odvětvích a rovněž je to předmětem zájmu této závěrečné práce.

Hlavním cílem bakalářské práce je prezentovat ucelený přehled metod umožňujících kvantitativní stanovení amorfního podílu ve studovaných materiálech a pomocí vhodné metody tento podíl určit ve vzorcích vysokopecní strusky.

Teorie, která je jádrem těchto kvantitativních metod, je vystavěna na všeobecných základech rentgenového záření, jeho difrakci a rentgenových difrakčních metodách. V teoretické části této práce jsou proto uvedeny základní poznatky týkající se rentgenového záření, jeho vlastností a využití. Dále je podrobněji diskutována Laueho, Braggova a Ewaldova teorie rentgenové difrakce. Velký důraz je kladen na popis faktorů ovlivňujících intenzitu difraktovaného záření, což je pro kvantitativní analýzu stěžejní. Uveden je rovněž stručný přehled metod rentgenové difrakce s hlubším zaměřením na metody práškové. Obecný úvod metod kvantitativní analýzy a následný důkladný popis Rietveldovy metody jsou také součástí teoretické části.

V rámci praktické části jsou prezentovány jednotlivé metody umožňující stanovení amorfního podílu včetně jejich specifikací, postupu provedení, předností a nedostatků. Uvedeno je také srovnání jednotlivých metod a doporučení pro volbu vhodné metody v závislosti na typu vzorku, žádané přesnosti analýzy a dalších specifikách.

Bakalářská práce vzniká v návaznosti na projekt „*Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů*“ (CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008426). Projekt je orientován na výzkum v oblasti možností materiálového využití velkoobjemových odpadních produktů z metalurgické výroby, jako jsou

strusky aj. V rámci praktické části jsou proto kvantitativně vyhodnoceny amorfni podíly ve vzorcích vysokopecní strusky. Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt metalurgických procesů. V České republice je produkováno v metalurgii železa a oceli více než 2 mil. tun strusek ročně [1]. Z ekonomických, ale také z ekologických důvodů se tedy hledají nové způsoby jejich materiálového využití. Zajímavým rysem vysokopecních strusek jsou jejich latentně hydraulické vlastnosti. To znamená, že po aktivaci vhodným budičem (aktivátorem) jsou schopny po reakci s vodou tuhnout a tvrdnout. To je předurčuje pro možné využití zejména ve stavebním průmyslu jako pojivový materiál. Latentně hydraulické vlastnosti jsou však silně závislé na hodnotě amorfniho podílu v dané strusce. Důležitým předpokladem je jeho převažující zastoupení. Kvantitativní stanovení amorfniho podílu má pro materiálové využití strusek tedy nezastupitelný význam [2].

## 2 Teoretická část

### 2.1 Rentgenové záření

#### 2.1.1 Historie a uplatnění rentgenového záření

Za objevitele rentgenového záření je považován německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen. Ten ve své laboratoři prováděl experimenty s již dříve objeveným katodovým zářením, jehož podstata, tedy fakt, že se jedná o proud urychlených elektronů, však byla objasněna až později. Při těchto pokusech vypožadoval, že v experimentální sestavě vzniká ještě jiný druh záření schopný procházet neprůhlednými předměty. O svém objevu podal první oficiální zprávu v roce 1895, kdy tento fyzikální fenomén označil jako paprsky X, a byl to rovněž on, kdo pořídil vůbec první rentgenový snímek části lidského těla, a to ruky své ženy Anny. Později bylo toto záření pojmenováno po něm, tedy rentgenové záření, a v dnešní době se využívá obojího označení. Za svůj objev obdržel v roce 1901 vůbec první udílenou Nobelovu cenu za fyziku [3].

Od svého objevu nalezlo rentgenové záření uplatnění zejména ve čtyřech hlavních oblastech. V medicíně je rentgenové záření využíváno v diagnostice, která využívá absorpce tohoto záření ke zobrazování, a rovněž v radioterapii k léčbě onkologických onemocnění. Dalšími oblastmi jsou rentgenová fluorescenční spektroskopie, což je analytická metoda umožňující určení prvkového složení daných materiálů, a rentgenová difrakční analýza, jež využívá jevu difrakce rentgenových paprsků na krystalové struktuře materiálů a umožňuje kvalitativní a případně i kvantitativní fázovou analýzu [4].

#### 2.1.2 Vlastnosti rentgenového záření

Rentgenové záření je vysokoenergetické elektromagnetické záření, jehož vlnová délka se pohybuje řádově v hodnotách  $10^{-8}$ – $10^{-12}$  m, přičemž průměrná hodnota  $10^{-10}$  m bývá označována jako ångström Å. V elektromagnetickém spektru sousedí rentgenové záření s energeticky méně vydatným ultrafialovým zářením a gama zářením, jehož energie jsou vyšší. Právě velikost vlnové délky rentgenového záření, která řádově odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve struktuře materiálů, předurčuje jeho využití v difrakční analýze. To si prvně uvědomil německý fyzik Max Theodor Felix von Laue a provedl vůbec první difrakční experiment s využitím rentgenového záření. Prokázal tak nejen jeho vlnovou povahu, ale i periodicitu krystalové struktury.

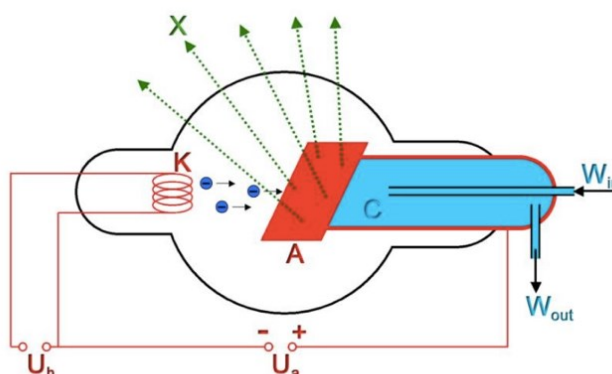


Rentgenové záření patří mezi ionizující záření. Jeho pronikavost se zvyšuje s rostoucí energií. U některých látek má schopnost vyvolávat luminiscenci, rovněž má fotochemické účinky a působí také na živé organismy. Právě těchto charakteristických vlastností je využíváno při detekci rentgenového záření, kdy konkrétní metody detekce jsou založeny na studiu účinků jedné či kombinace více těchto vlastností [5].

### 2.1.3 Vznik a druhy rentgenového záření

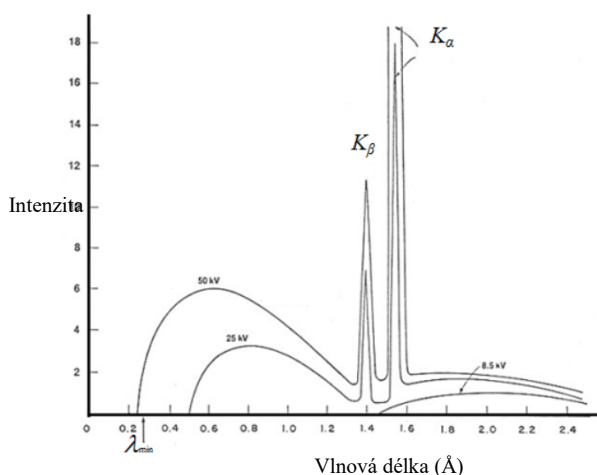
Rentgenové záření je generováno, je-li látka ozářena vysokoenergetickým elektromagnetickým zářením, například gama zářením či samotným rentgenovým zářením, nebo proudem částic s vysokou energií, tedy například urychlenými protony či elektrony.

V dnešní době je stále nejběžněji využívaným zdrojem rentgenového záření rentgenová lampa. Tato lampa je tvořena dvěma elektrodami – katodou a anodou. Prostor mezi nimi je evakuovaný, aby nedocházelo k nežádoucí ionizaci plynu či srážkám mezi elektrony a molekulami plynu, a tak k případné ztrátě energie elektronů. Jako katoda se využívá wolframová spirála, která je žhavena a termoemisí uvolňuje elektrony. Mezi katodou a anodou je vytvořeno potenciálové pole, které je charakterizováno urychlovacím napětím. Emitované elektrony jsou tímto potenciálovým polem urychlovány, čímž získávají potřebnou energii. Při jejich dopadu na anodu dochází ke generaci rentgenového záření. Vznik rentgenového záření však představuje pouze přibližně 2 % původní energie. 98 % energie urychlených elektronů se přeměňuje v teplo, a je tedy nutné zajistit účinné chlazení rentgenové lampy. V současné době se jako chladicí médium používá kapalina, běžně voda či olej. Tato forma chlazení je účinnější než dříve užívané chlazení vzduchem, a poskytuje tak stabilnější výkon a nižší nároky na pravidelnou údržbu. Schéma rentgenové lampy je patrné na obrázku 1.



Obr. 1: Schéma rentgenové lampy [6].

Generované rentgenové záření je závislé na hodnotě urychlovacího napětí a rovněž na materiálu, kterým je tvořena anoda. Mezi nejběžnější anodické materiály patří měď, kobalt, chrom či molybden. Vždy je však získané spektrum polychromatické, obsahuje tedy různé vlnové délky, a jsou v něm patrné dva druhy rentgenového záření, a to spojité a charakteristické, jak je možné vidět na obrázku 2 [5].



**Obr. 2:** Rentgenové spektrum generované měděnou anodou [4].

### ***Spojité záření***

Spojité (brzděné) záření vzniká při dopadu urychlených elektronů na anodu, kdy dochází k jejich zabrzdění a jejich kinetická energie je přeměněna a vyzářena v podobě rentgenového záření různých vlnových délek. V tomto spojitém spektru je možné určit minimální vlnovou délku, která odpovídá přeměně veškeré kinetické energie elektronu na rentgenové záření. Jak je možné vidět ve vztahu (1), je tato minimální vlnová délka  $\lambda_{\min}$  nepřímo úměrně závislá na hodnotě urychlovacího napětí  $U$ .

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} \quad (1)$$

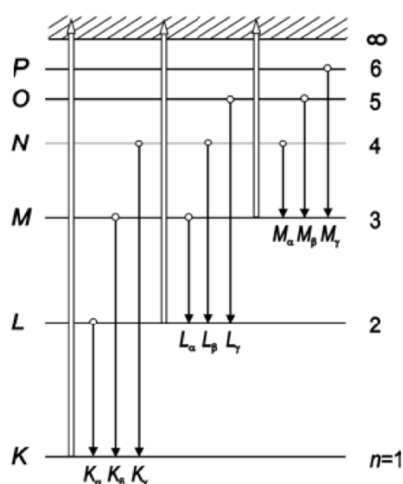
V tomto vztahu dále vystupuje Planckova konstanta  $h$ , rychlost světla  $c$  a elementární náboj  $e$ .

Na obrázku 2 je též možné vidět vznikající rentgenové spektrum pro různé hodnoty urychlovacího napětí. Při pohledu na spojitou část spektra je patrné, že s rostoucí hodnotou urychlovacího napětí klesá minimální vlnová délka, ale rovněž roste integrální intenzita spojitě složky spektra [4].

### Charakteristické záření

Kromě spojité složky spektra vzniká při dopadu elektronů na anodu také záření charakteristické, jehož spektrum je diskrétní. Obsahuje tedy jen konkrétní vlnové délky, které jsou charakteristické pro daný anodický materiál.

Mají-li dopadající elektrony dostatečnou energii, mohou vyrazit elektrony z vnitřních elektronových slupek anodického materiálu. Zjednodušené znázornění elektronové struktury a příslušných přechodů je vidět na obrázku 3.



**Obr. 3:** Zjednodušené schéma elektronových hladin atomu a příslušných přechodů [5].

Nejčastěji dochází k vyražení elektronu ze slupky  $K$ , která odpovídá hlavnímu kvantovému číslu  $n$  o hodnotě jedna. Na místě vyraženého elektronu tak vzniká vakance. Ta je následně zaplněna elektronem, který přejde z vyšší elektronové hladiny. Jedná-li se o přechod ze slupky  $L$ , nazývá se tento přechod  $K_\alpha$ , pokud se jedná o přechod ze slupky  $M$ , tak se tento přechod nazývá  $K_\beta$ . Označení ostatních přechodů je rovněž uvedeno v obrázku 3. Při těchto přechodech dochází k vyzáření kvanta energie odpovídající energetickému rozdílu daných hladin. Tato kvanta energie leží právě v oblasti rentgenového spektra. Každý chemický prvek má odlišné hodnoty vazebných energií svých elektronů, a proto i energetické přechody a jim odpovídající vlnové délky jsou pro daný prvek charakteristické. Tohoto jevu též využívá rentgenová fluorescenční spektroskopie k identifikaci prvků přítomných v daném vzorku.

Reálně je situace poněkud složitější, jelikož jednotlivé hladiny  $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ... mohou být rozštěpeny na více podhladin v důsledku existence dalších kvantových čísel, která popisují energetické rozložení elektronů v atomech. Zároveň z kvantově mechanických modelů atomů vyplývají i výběrová pravidla, která povolují jen přechody mezi určitými hladinami. Je možné se tedy setkat například s přechody typu  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  či  $K_{\beta 1}$  a  $K_{\beta 3}$ .

Jak je ovšem patrné z obrázku 2, reálně vznikající spektrum není tak komplikované, jak by se dalo předpokládat. Některé přechody, zejména mezi vzdálenějšími hladinami, ačkoliv jsou povolené, nejsou příliš četné, a tak se ve spektru neprojeví. Reálně se tedy ve spektru vyskytují přechody  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$  a také linie  $K_{\beta}$ , kde nedochází k rozlišení  $K_{\beta 1}$  a  $K_{\beta 3}$ , jelikož tyto přechody jsou si energeticky velmi blízké.

Je také důležité zmínit, že vyzáření charakteristického rentgenového záření při přechodu elektronu mezi danými hladinami není jediným jevem, který může nastat. Je-li totiž toto záření pohlceno jiným elektronem ve vnější elektronové slupce dříve, než stihne opustit daný atom, může dojít k uvolnění tohoto elektronu, který se nazývá Augerův. Studium Augerových elektronů se zabývá Augerova elektronová spektroskopie (AES). Ne všechny prvky jsou tedy vhodné pro použití jako anodický materiál v rentgenových lampách, a to z důvodu toho, že u nich převládá emise Augerova elektronu nad emisí charakteristického rentgenového záření. Veličina zvaná rentgenový fluorescenční výtěžek  $\omega$  charakterizuje daný prvek z hlediska toho, jaký je jeho poměr počtu vyzářených rentgenových fotonů ku počtu původně vytvořených vakancí. Pro prvky s vysokým protonovým číslem  $Z$  se hodnota  $\omega$  pohybuje okolo jednotky, a naopak pro prvky s nízkým protonovým číslem se blíží téměř k nule. Odtud také mimo jiné vyplývá, že prvky s nízkým protonovým číslem jsou hůře identifikovatelné pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie. Prvky, které se běžně využívají v rentgenových lampách jako anody, mají obvykle hodnotu rentgenového fluorescenčního výtěžku okolo 0,5 [4].

#### **2.1.4 Monochmatizace rentgenového záření**

V konvenčních práškových rentgenových difrakčních metodách se využívá striktně monochromatické rentgenové záření, především příslušná vlnová délka  $K_{\alpha 1}$  linie. Jelikož rentgenové záření vznikající v rentgenové lampě je polychromatické, je třeba jej monochmatizovat. K tomuto účelu bývají v práškových difraktometrech přítomny buď absorpční filtry nebo krystalové monochromátory.

##### ***Absorpční filtry***

Různé materiály mají odlišnou schopnost absorpce rentgenového záření. Tato schopnost je vyjádřena pomocí veličiny zvané absorpční koeficient. V praxi se s ním můžeme setkat v podobě lineárního absorpčního koeficientu  $\mu$  či hmotnostního absorpčního koeficientu  $\mu/\rho$ . V obou případech je tato veličina závislá na energii, a tedy i vlnové délce absorbovaného záření. Jako absorpční filtry se využívají látky, které při určité hodnotě vlnové délky, takzvané

absorpční hraně, mění skokově svou schopnost absorpce. Jako absorpční filtry se v práškových difraktometrech využívají látky, jejichž absorpční hrana leží mezi vlnovými délkami  $K_\alpha$  a  $K_\beta$ , a jsou tedy schopny absorbovat  $K_\beta$  linii, proto se rovněž označují jako  $\beta$ -filtry.

Nejběžněji využívanými absorpčními filtry jsou kovy, případně jejich oxidy. Například pro měděnou anodu se běžně užívají niklové filtry a pro kobaltovou anodu železné filtry.

V praxi je též možné setkat se s metodou dvojích filtrů, kdy jsou postupně řazeny dva filtry, běžně tvořené kovy, jejichž protonové číslo se liší o hodnotu jedna. Jejich absorpční hrany jsou blízké a pás mezi nimi vymezuje monochmatizovanou oblast. Pro měděnou anodu se využívá niklový a kobaltový filtr [4, 5].

### ***Krystalové monochromátory***

Krystalové monochromátory poskytují ve srovnání s absorpčními filtry účinnější monochmatizaci, nicméně jejich nevýhodou je významné zeslabení intenzity vystupujícího svazku oproti primárnímu svazku.

Tyto monochromátory fungují na principu difrakce rentgenového záření na krystalu a splňují podmínky dané Braggovou rovnicí uvedenou ve vztahu (2). Jejich stěžejním prvkem je krystal se známou hodnotou mezirovinné vzdálenosti  $d_{hkl}$ . Z Braggovy rovnice následně vyplývá, že vhodnou volbou úhlu dopadu rentgenového záření  $\theta$  na krystal dojde pomocí difrakce k zesílení žádané vlnové délky  $\lambda$  a potlačení vlnových délek ostatních. Veličina  $n$  zde značí řád difrakce. Běžně se pracuje s difrakcí prvního řádu, tedy hodnotou  $n = 1$ .

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

Mezi běžné typy krystalových monochromátorů spadají rovinné a zakřivené monochromátory. Funkčně výhodnější jsou bezpochyby zakřivené monochromátory, neboť kromě samotné monochmatizace jsou schopny vystupující svazek navíc fokusovat [4, 5].

#### **2.1.5 Detekce rentgenového záření**

K registraci rentgenového záření se využívají různé typy detektorů, ve kterých se vždy uplatňuje některý účinek rentgenového záření. Schopnost vyvolání luminiscence u některých látek je využívána ve scintilačních detektorech, schopnost ionizace plynů se uplatňuje v ionizačních detektorech a fotochemické účinky jsou využity v polovodičových detektorech. Tyto zmíněné detektory se zároveň řadí do skupiny bodových detektorů, to znamená takových, které jsou v jednu chvíli schopny zaznamenávat jen jednu difrakční polohu. Kromě bodových detektorů existují rovněž detektory plošné, které jsou schopny zaznamenávat více difrakcí

najednou. Mezi ně patří například registrace rentgenového záření na fotografický film, přičemž se využívá fotografických účinků rentgenového záření, a také pozičně citlivé detektory [5].

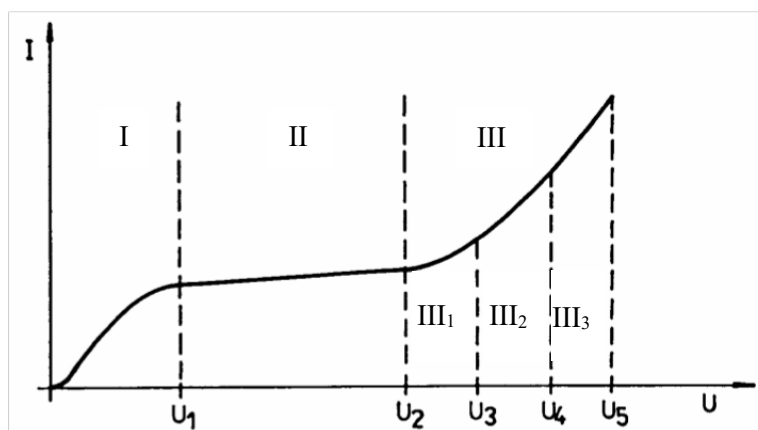
### ***Scintilační detektory***

Scintilační detektor je tvořen dvěma hlavními částmi, a to luminoforem, což je látka schopná po absorpci kvanta energie jej vyzářit ve formě viditelného světla, a fotonásobičem. Rentgenové záření dopadá na luminofor a převádí jeho elektrony do excitovaného stavu. Při deexcitaci těchto elektronů dochází k emisi viditelného světla. Jako luminofory se běžně využívají krystaly anorganických solí, jež jsou dopovány jednomocným thalliem. Emitované fotony dopadají na katodu fotonásobiče, kde pomocí fotoelektrického jevu uvolňují elektrony. Tyto elektrony jsou urychlovány potenciálovým polem a dopadají na řadu průběžných elektrod, které se označují jako dynody, kde lavinově uvolňují další elektrony. Lavinově uvolněné elektrony dopadají na anodu, a vytvoří tak měřitelný elektrický pulz.

Problémem scintilačních detektorů je však poměrně značný termický šum. To znamená, že z katody fotonásobiče jsou uvolňovány elektrony i při pokojové teplotě bez nutnosti dopadu záření [5].

### ***Ionizační detektory***

Ionizační detektory využívají ionizačních účinků rentgenového záření. Jedná se o zařízení, které je naplněno inertním plynem, běžně argonem či xenonem, který se nachází mezi elektrodami, na které je přivedeno stejnosměrné napětí. Při interakci rentgenového záření s molekulami inertního plynu dochází k jejich ionizaci, přičemž jsou uvolněny elektrony a vznikají páry elektron-ion. Podle velikosti pracovního napětí přivedeného na elektrody se rozlišují tři základní typy ionizačních detektorů, a to ionizační komora, proporcionální detektor a Geiger-Müllerův počítač. Jednotlivé pracovní oblasti jsou patrné v obrázku 4.



**Obr. 4:** Závislost velikosti proudového pulzu na vloženém napětí [7].

V oblasti I dochází s rostoucím vloženým napětím k lineárnímu růstu proudového pulzu. To odpovídá situaci, kdy vložené elektrické napětí není dostatečně velké, aby dokázalo oddělit všechny vzniklé páry elektron-ion, a dochází tedy k jejich částečné rekombinaci a k elektrodám se nedostanou všechny. V oblasti II, takzvané oblasti nasyceného proudu, je vložené napětí dostatečně velké, aby všechny vzniklé páry elektron-ion doputovaly k elektrodám a nedošlo k jejich rekombinaci. V této oblasti pracují ionizační komory. Rovněž se zde definuje koeficient plynového zesílení  $A$ . V tomto případě je tento koeficient roven jedné, což znamená, že k elektrodám doputují jen elektrony a ionty generované dopadajícím rentgenovým zářením.

Při dalším zvyšování vloženého napětí v oblasti III<sub>1</sub> opět dochází k lineárnímu růstu ionizačního proudu. Velikost vloženého elektrického napětí je totiž natolik vysoká, že primárně vzniklé elektrony a ionty jsou schopny navíc ionizovat další molekuly inertního plynu. Koeficient plynového zesílení se pohybuje okolo  $10^2$ – $10^4$ . V této oblasti pracují proporcionální detektory.

Oblast III<sub>2</sub> se pro ionizační detektory běžně nevyužívá. Jakmile je však překonána hodnota vloženého napětí  $U_4$ , jedná se tedy o oblast III<sub>3</sub>, je toto vložené elektrické pole dostatečně silné na to, aby libovolná částice spustila lavinovou ionizaci. V této oblasti pracují Geiger-Müllerovy počítací. V tomto případě nabývá koeficient plynového zesílení hodnoty až  $10^8$  [5, 7].

### ***Polovodičové detektory***

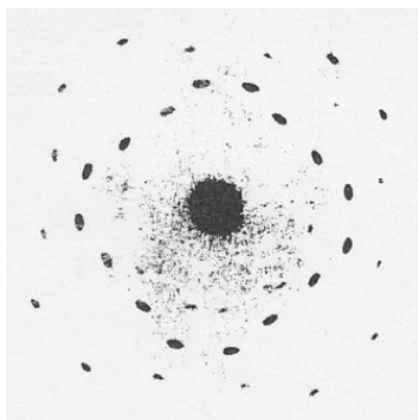
Obdobně jako v plynech může i v pevných látkách docházet k jejich ionizaci při průchodu rentgenového záření. Vhodnými pevnými látkami jsou v tomto případě polovodiče. Po dopadu rentgenového záření je v polovodičích generován pár elektron-díra a při přiložení vnějšího napětí je možné registrovat elektrické pulzy indikující průchod rentgenového záření. Výhodou polovodičových detektorů, oproti detektorům ionizačním, je nižší ionizační potenciál polovodičů, což v praxi znamená, že vyvolaná ionizace v polovodičích je větší než v plynech. Problémem polovodičových detektorů je však podobně jako například u scintilačních detektorů tepelný šum, jelikož elektrický odpor polovodičů je silně závislý na teplotě, může tedy docházet ke generaci elektrických pulzů bez nutnosti přítomnosti rentgenového záření. Tento problém bývá částečně vyřešen vytvořením PN přechodu pomocí polovodičů, tedy vlastně zapojením detektoru jako polovodičové diody v závěrném směru, kdy tepelný šum netvoří dostatečné množství párů elektron-díra k překonání PN přechodu, rentgenové záření však ano [5].

### ***Fotografický film***

Detekce rentgenového záření na fotografický film není v současné době při měření difrakce příliš hojně využívána. Z historického hlediska je však důležitá, neboť právě tato metoda detekce byla využita v roce 1912 Lauem při provedení vůbec prvního difrakčního experimentu.

Fotografický film má nejčastěji polyesterový podklad, na němž je nanесena želatinová emulze, ve které jsou rozptýlena zrna bromidu stříbrného (AgBr), který je citlivý na ozáření rentgenovým zářením. Po absorpci záření dochází na fotografickém filmu k vytvoření latentního obrazu. Dalšími postupy, konkrétně vyvoláním a ustálením, dochází ke vzniku viditelného obrazu. V zrnech AgBr, která absorbovala rentgenové záření, dochází k vyredukování elementárního stříbra a tím i zčernání daného místa na fotografickém filmu. Míra zčernání poté závisí na intenzitě dopadajícího záření a také na době expozice.

Značnou nevýhodou fotografické detekce je vcelku malá citlivost a rozlišovací schopnost. Jedná se však o ekonomicky nenákladnou metodu detekce, a to jak z pohledu pořizovacího, tak provozního [5]. Na obrázku 5 je možné vidět příklad difrakčního záznamu sfaleritu zachyceného fotografickou detekcí.



**Obr. 5:** Difrakční záznam sfaleritu (ZnS) zaznamenaný fotografickou detekcí. Primární rentgenový paprsek rovnoběžný se směrem [100] monokrystalu [8].

### ***Pozičně citlivé detektory***

V osmdesátých letech minulého století se začala rozvíjet a uplatňovat nová skupina detektorů zvaných pozičně citlivé. Podobně jako fotografická detekce se řadí do skupiny plošných detektorů, jejichž největší předností je schopnost současně zaznamenávat kromě intenzity záření také jeho polohu, a jsou tedy schopny zaznamenat velký počet difrakcí, čímž dochází ke značné redukci času při pořizování difrakčního záznamu.

Zpravidla se jedná o mozaikové detektory, které se skládají z většího počtu miniaturních proporcionálních detektorů či ionizačních komor [5, 9].

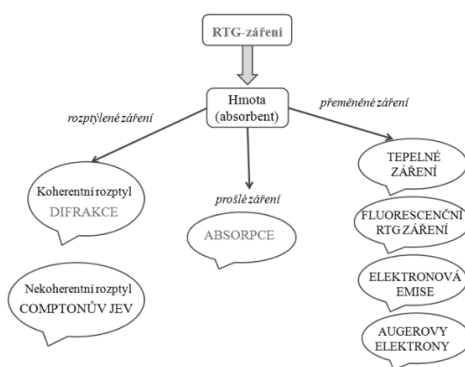


## 2.2 Teorie rentgenové difrakce

Difrakční mřížka je v optice velmi cenným nástrojem pro studium světla. Pomocí této mřížky je možné na principu difrakce rozkládat polychromatické světlo na jeho jednotlivé složky, nebo naopak, pomocí přísně monochromatického světla je možné studovat strukturu dané difrakční mřížky. První zmínka o difrakční mřížce v literatuře pochází z roku 1785. Jednalo se o sadu jednotlivých vlasů napnutých do závitů šroubů a jejím autorem byl David Rittenhouse. V následujících letech došlo k velkému rozvoji v oblasti konstrukcí difrakčních mřížek [10]. Přirozená zvědavost vedla ke snahám studovat pomocí difrakčních mřížek i elektromagnetická záření kratších vlnových délek, než má viditelné světlo. Zde však tyto snahy narážely na problém. Aby byla difrakční mřížka schopna rozkládat polychromatické elektromagnetické záření na jeho složky, musí mít mřížková konstanta řádově stejnou velikost jako vlnová délka daného záření. Pro rentgenové záření se velikost vlnové délky pohybuje řádově v angströmech, což odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve struktuře látek, a tedy není ani technicky možné sestavit odpovídající difrakční mřížku. Německý fyzik Max von Laue byl první, kdo si uvědomil, že krystalické materiály, které vykazují periodicitu své struktury, by bylo možné využít jako „přírodní“ difrakční mřížku ke studiu rentgenového záření, nebo lépe, využít rentgenové záření ke studiu struktury krystalických materiálů a provedl historicky první rentgenový difrakční experiment [4].

### 2.2.1 Interakce rentgenového záření s látkou

Pro důsledné pochopení samotné difrakce rentgenových paprsků a možnost důkladné analýzy práškových difrakčních dat je rovněž nezbytné porozumět i dalším jevům mimo difrakci, které taktéž vznikají při interakci rentgenového záření s látkou. Množství těchto jevů je však značné a jejich podrobný popis přesahuje rámec této bakalářské práce. Z toho důvodu jsou tyto jevy popsány dle velmi zjednodušeného schématu uvedeného na obrázku 6.



**Obr. 6:** Interakce rentgenového záření s látkou [5].

### ***Prošlé záření***

Na rentgenové záření, jakožto na jakékoliv elektromagnetické záření, lze pohlížet duálně, tedy jako na vlnění nebo jako na proud částic, fotonů. Prochází-li proud rentgenových fotonů látkou, dojde k jeho zeslabení v důsledku absorpce, kdy rentgenové fotony při srážkách předávají svou energii atomům látky. Jev absorpce monochromatického rentgenového záření je možné matematicky popsat zákonem absorpce (3).

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (3)$$

Kde  $I$  je intenzita prošlého záření,  $I_0$  intenzita dopadajícího záření,  $\mu$  je lineární absorpční koeficient popisující absorpční vlastnosti dané látky a  $l$  je tloušťka vrstvy absorbující látky. Schopnost absorpce rentgenového záření se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem látek a rostoucí vlnovou délkou rentgenového záření [5].

### ***Přeměněné záření***

Při dopadu rentgenového záření na látku může též docházet k jeho přeměně. Má-li rentgenový foton dostatečnou energii, může překonat vazebnou energii elektronů v látce, a může tedy docházet k emisi elektronů a k následné generaci fluorescenčního rentgenového záření či Augerových elektronů, jak bylo blíže popsáno v kapitole 2.1.3 *Vznik a druhy rentgenového záření*. Generováno je rovněž tepelné záření [5].

### ***Rozptýlené záření***

Rentgenové záření může být při dopadu na látku také rozptýleno, a to koherentně či nekoherentně.

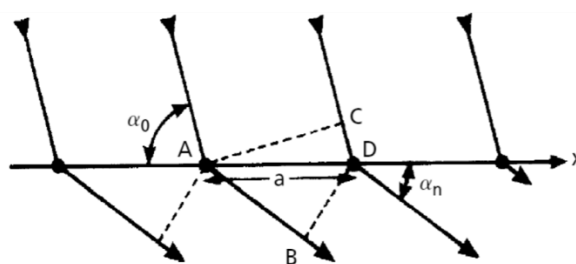
Při nekoherentním rozptylu předává dopadající foton část své energie elektronu. To nastává hlavně v případech, kdy je elektron vázán pouze slabě. Po této srážce je foton rozptýlen v jiném směru v porovnání s dopadajícím fotonem. Tyto nekoherentně rozptýlené fotony mají navíc různé energie, tedy různé vlnové délky, v závislosti na tom, kolik energie předaly při srážce elektronu.

Důležitějším jevem je koherentní rozptyl. Difrakce rentgenového záření v podstatě odpovídá koherentnímu rozptylu u krystalických látek. Z částicového pohledu lze na koherentní rozptyl pohlížet jako na dokonale elastickou srážku fotonu s elektronem, při které foton nepředává žádnou energii elektronu a mění směr svého pohybu. Z vlnového pohledu lze u koherentního rozptylu pohlížet na rentgenové záření jako na elektromagnetické vlnění, které má oscilující elektrickou složku. Přijdou-li elektrony, což jsou nabitě částice, do kontaktu

s tímto oscilujícím elektrickým polem, dojde k jejich rozkmitání, čímž získají vyšší energii. Tu však okamžitě vyzáří v podobě záření o stejné energii jako mělo záření incidentní. K tomuto jevu dochází na každém elektronu v dané látce, a každý takový elektron se tedy chová jako zdroj koherentně rozptýleného záření v souladu s Huygensovým principem. V krystalických materiálech je navíc uspořádání částic pravidelné, a proto dochází v určitých směrech ke konstruktivním a v určitých směrech k destruktivním interferencím, které závisí na dráhových rozdílech mezi interferujícími vlnami pocházejícími od jednotlivých elektronů. Směry, ve kterých dochází ke konstruktivní interferenci, jsou charakteristické pro dané strukturní uspořádání, a tedy jedinečné pro každou krystalickou fázi [4].

### 2.2.2 Laueho interpretace rentgenové difrakce

Německý fyzik Max von Laue byl první, kdo poskytl matematický aparát pro popis podmínek rentgenové difrakce v souvislosti se strukturou krystalických materiálů. Jeho interpretace pohlíží na difrakci jako na ohyb rentgenového záření na krystalické mřížce s následnou interferencí. Jednodimenzionální případ je znázorněn na obrázku 7.



Obr. 7: Laueho interpretace rentgenové difrakce [11].

Jednotlivé atomy jsou od sebe vzdáleny o vzdálenost  $a$ . Monochromatické rentgenové záření dopadá na sadu těchto atomů pod úhlem  $\alpha_0$  vzhledem k jejich společné ose a dochází k jeho ohybu, přičemž vystupuje pod úhlem  $\alpha_n$ , kde index  $n$  označuje řád difrakce. V nejjednodušším případě je  $n$  rovno jedné. Aby pro daný výstupní úhel došlo ke konstruktivní interferenci je zapotřebí, aby dráhový rozdíl rentgenových paprsků přicházejících od sousedních atomů byl celistvým násobkem vlnové délky rentgenového záření. Lze odvodit rovnici, která tyto kladené podmínky popisuje (4). Na pravé straně rovnice je nahrazen obecný celistvý násobek vlnové délky příslušným Millerovým indexem, jenž plní stejnou funkci.

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad (4)$$

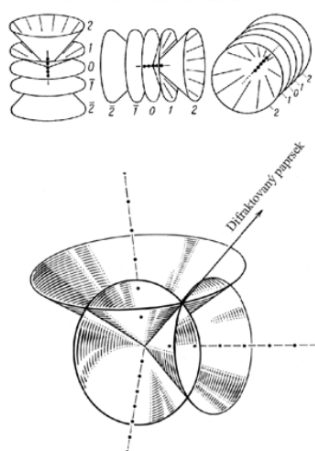
Je patrné, že difraktované paprsky splňující rovnici (4) leží na povrchu kužele. Krystalická mříž je však trojrozměrná. Pro každý rozměr lze tedy odvodit analogickou Laueho rovnici

(4, 5, 6). Pro splnění podmínek difrakce musí platit všechny tři tyto rovnice současně, a tedy z geometrického pohledu je výsledný difraktovaný paprsek průsečíkem všech tří příslušných difrakčních kuželů [5, 11]. Viz obrázek 8.

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad (4)$$

$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_0) = k\lambda \quad (5)$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_0) = l\lambda \quad (6)$$



**Obr. 8:** Laueho difrakční kužely [5].

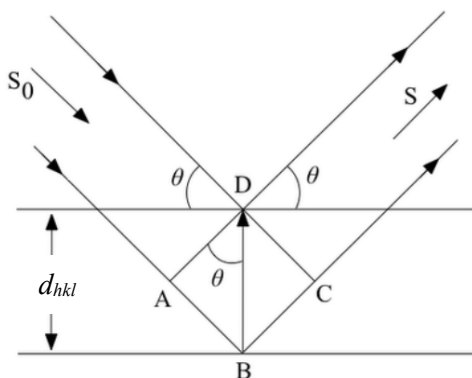
### 2.2.3 Braggova interpretace rentgenové difrakce

Otec a syn William Henry Bragg a William Lawrence Bragg vyvinuli jednodušší způsob náhledu na difrakci a možnost předpovědi difrakčních směrů či úhlů pro dané strukturní uspořádání. Tento matematický aparát se nazývá Braggova rovnice (2). Ta byla zmíněna již v kapitole 2.1.4 *Monochromatizace rentgenového záření* při popisu krystalových monochromátorů.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

Braggova interpretace nahlíží na rentgenovou difrakci jako na odraz rentgenových paprsků od jednotlivých krystalových rovin a jejich následnou interferenci. Tento pohled však s sebou přináší jisté fundamentální nepřesnosti. V první řadě je třeba si uvědomit, že pojem „krystalové roviny“ není zcela korektní, jelikož se nejedná o roviny v pravém slova smyslu, a není tedy možné, aby na nich docházelo k odrazu rentgenových paprsků. Tato uměle zavedená jednoduchá představa však umožňuje odvození Braggovy rovnice, jejíž platnost je

experimentálně potvrzena. Schéma Braggovy interpretace rentgenové difrakce je patrné na obrázku 9. Braggovu rovnici lze jednoduše odvodit za předpokladu, že při interferenci rentgenových paprsků odrazených pod úhlem  $\theta$  od sousedních krystalových rovin, které jsou od sebe vzdáleny o konstantní vzdálenost  $d_{hkl}$ , hraje roli jejich dráhový rozdíl. Pro konstruktivní interferenci je zapotřebí, aby byl dráhový rozdíl celistvým násobkem vlnové délky dopadajícího rentgenového záření. Tento celistvý násobek je v Braggově rovnici vyjádřen parametrem  $n$  zvaným řád difrakce. Nejběžněji se pracuje s difrakcí prvního řádu, tedy s hodnotou  $n = 1$ . Pro známé hodnoty vlnové délky rentgenového záření a mezivinných vzdáleností v daném strukturním uspořádání tedy lze vypočítat, pod jakými úhly dochází k difrakci [4].



Obr. 9: Braggova interpretace rentgenové difrakce [5].

#### 2.2.4 Ewaldova geometrická interpretace rentgenové difrakce

Pravděpodobně vizuálně nejnázornější interpretací podmínek rentgenové difrakce je Ewaldova konstrukce zavedená německým fyzikem Paulem Peterem Ewaldem. Aby bylo možno s Ewaldovou konstrukcí pracovat, je třeba zavést pojem reciproká mříž.

##### *Reciproká mříž*

Reciproká mříž představuje uměle vytvořenou analogii ke klasické, tzv. přímé krystalické mříži a umožňuje snadnější vizualizaci, popřípadě výpočty v rámci difrakčních experimentů.

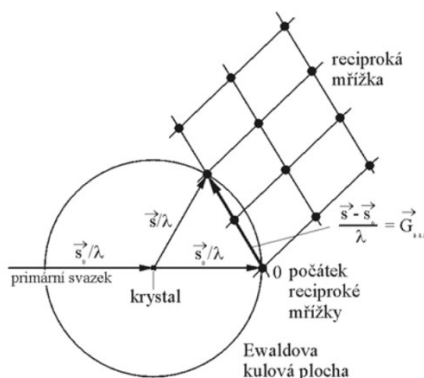
Jak je známo z geometrie, libovolnou rovinu v prostoru lze charakterizovat jedním bodem, který této rovině náleží, a jejím normálovým vektorem. Obdobně je možné každou krystalovou rovinu v přímé krystalické mříži popsat pomocí vektoru  $\mathbf{d}_{hkl}$  kolmého na danou rovinu  $hkl$  a vycházejícího z počátku základní buňky. Jak je patrné z obrázku 10, tento popis přímé krystalické mříže není příliš přehledný, jelikož dochází k nahuštění vektorů v oblasti počátku souřadného systému. Pro názornost je vyobrazena pouze dvourozměrná mříž, tedy roviny rovnoběžné s třetí souřadnicovou osou.



mříže na povrchu koule, je splněna difrakční podmínka. Difraktovaný paprsek má následně směr daný spojnicí vzorku a daného uzlu reciproké mříže ležícího na povrchu koule.

V případě monokrystalických vzorků nedochází ke splnění difrakční podmínky pro různé sady krystalových rovin najednou. V rámci difrakčních experimentů je však často snahou zaznamenat co největší počet difrakcí pro získání ucelené informace o struktuře dané krystalické látky. Pro zaznamenání difrakcí, které odpovídají různým sadám krystalových rovin, je tedy možné vzorkem rotovat. Je zřejmé, že reciproká mříž a její orientace je svázaná se samotným krystalem. To znamená, že při rotaci krystalu bude docházet také k rotaci reciproké mříže a tím se následně zvyšuje pravděpodobnost splnění difrakční podmínky pro různé sady krystalových rovin. Současně je také možné měnit poloměr Ewaldovy koule, tedy využít jinou vlnovou délku rentgenového záření.

V případě polykrystalických vzorků je situace poněkud odlišná. V takovém vzorku jsou jednotlivé krystality vůči sobě nahodile orientovány a s každým z nich je svázána analogicky orientovaná reciproká mříž. Současně a bez nutnosti rotace vzorku je tak splněna difrakční podmínka pro různé sady krystalových rovin [4, 5].



**Obr. 12:** Ewaldova konstrukce [5].

### 2.2.5 Intenzita difraktovaného záření

Výše zmíněná teorie rentgenové difrakce doposud popisovala jen možnosti určení polohy, lépe řečeno směrů či úhlů, pod kterými vychází z krystalického materiálu difraktované paprsky. Mohlo by se tedy zdát, že všechny tyto paprsky mají stejnou intenzitu. Z reálných difrakčních experimentů je však patrné, že tomu tak není, a difraktované paprsky pocházející od různých sad rovin tedy mají rozdílné intenzity, které závisí na mnoha faktorech.

### ***Rozptyl na elektronech***

Jak bylo uvedeno dříve, při dopadu rentgenového záření na krystalický materiál dochází kromě jiných jevů také ke koherentnímu rozptylu na elektronech daného materiálu. Schopnost elektronu takto rozptýlit rentgenové záření je však omezená. J. J. Thomson ukázal, že intenzita koherentně rozptýleného záření  $I$  na elektronu je dána rovnicí (7).

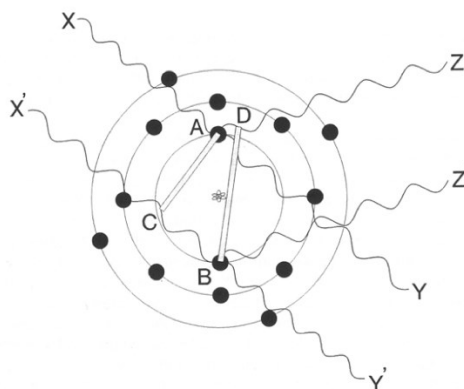
$$I = \frac{I_0}{r^2} \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right]^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (7)$$

Kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího rentgenového záření,  $r$  je vzdálenost daného elektronu od detektoru,  $e$  je elementární náboj,  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $c$  je rychlost světla a  $\theta$  je difrakční úhel. Poslední zlomek v rovnici (7) zohledňuje polarizaci rentgenového záření, ke které dochází při rozptylu. Tato rovnice zohledňuje pouze koherentní rozptyl a dopadající svazek rentgenového záření považuje za nepolarizovaný [4].

### ***Atomový rozptylový faktor***

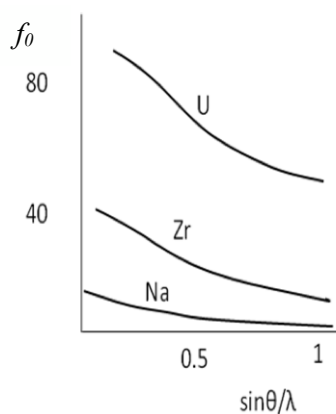
Z Thomsonova vztahu (7) je patrné, jakou intenzitu má záření rozptýlené na každém elektronu. Nyní je potřeba vzít v úvahu interferenční jevy, ke kterým může dojít v rámci jednoho atomu, který ve svém obalu obsahuje více elektronů, kde na každém z nich dochází k rozptylu. Jak je patrné z obrázku 13, paprsky rentgenového záření  $X$  a  $X'$  dopadají na elektrony  $A$  a  $B$ , respektive, kde dochází k jejich rozptylu v podobě sférických vln. Pro interferenční jevy je klíčový dráhový rozdíl daných vln, který není ve všech směrech stejný. Pro směr  $0^\circ$  vzhledem k původnímu paprsku, tedy vlny  $Y$  a  $Y'$ , platí, že jsou tyto vlny ve fázi. Tento směr však není podstatný. Z Braggovy interpretace totiž vyplývá, že jestli při splnění podmínek nastane difrakce, tak difraktovaný paprsek svírá s dopadajícím paprskem úhel  $2\theta$ , proto je tento směr středem zájmu. Interferenční jevy v rámci atomu v jiných směrech vůči dopadajícímu paprsku nejsou podstatné, jelikož u nich není splněna difrakční podmínka, a jsou tedy stejně upozaděny. Pro paprsky  $Z$  a  $Z'$  platí, že jejich dráhový rozdíl odpovídá vzdálenosti  $BC - AD$ . Jelikož je tato vzdálenost vždy menší než vlnová délka použitého rentgenového záření, jsou interferenční jevy v rámci jednoho atomu vždy spíše destruktivní než konstruktivní [4].





**Obr. 13:** Koherentní rozptyl na elektronech v rámci jednoho atomu [4].

Výše popsáný jev interference rentgenového záření v rámci jednotlivých atomů popisuje parametr zvaný atomový rozptylový faktor  $f_0$ . Hodnoty tohoto faktoru jsou pro konkrétní prvky tabelovány v „*International tables for X-ray crystallography*“ jako funkce argumentu  $\sin\theta/\lambda$ . Je podstatné si uvědomit, že hodnoty atomových rozptylových faktorů pro dané prvky jsou úhlově závislé. Jejich hodnota klesá s rostoucím difrakčním úhlem. Z principu difrakce, tedy koherentního rozptylu rentgenového záření na elektronovém obalu, také vyplývá, že hodnota atomového rozptylového faktoru závisí na počtu elektronů v elektronovém obalu. Pro prvky s vyšším protonovým číslem jsou hodnoty atomového rozptylového faktoru vyšší [12]. Na obrázku 14 jsou tyto závislosti patrné.



**Obr. 14:** Závislost atomového rozptylového faktoru na difrakčním úhlu a protonovém čísle [12].

Navíc existují ještě dva faktory, které ovlivňují intenzitu rentgenového záření vystupujícího z daného atomu, a to anomální rozptyl a tepelný pohyb.

Má-li dopadající rentgenové záření dostatečnou energii, může, kromě koherentního rozptylu na elektronu, způsobit jeho přechod do vyššího excitovaného stavu a při následné deexcitaci dojde k vyzáření fluorescenčního fotonu. Díky tomu, že má excitovaný stav jistou

životnost, je fluorescenční foton fázově opožděn oproti koherentně rozptýlenému záření, a dochází tedy k jejich interferenci. Tento jev se nazývá anomální rozptyl. Faktory korigující anomální rozptyl jsou tabelovány a bývají implementovány do samotného atomového rozptylového faktoru.

Dalším jevem je tepelný pohyb. Atomy látky nejsou ve svých pozicích v krystalové mříži fixovány, ale konají tepelný vibrační pohyb v závislosti na teplotě. Tento vibrační pohyb má rovněž vliv na míru interferenčních jevů v rámci daného atomu. Atomový rozptylový faktor je korigován na tepelný pohyb vztahem (8).

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (8)$$

Kde  $B$  je tzv. Debye-Wallerův faktor, který je definován vztahem (9)

$$B = 8\pi^2 U_v^2 \quad (9)$$

Kde  $U_v$  představuje vibrační amplitudu tepelného pohybu. V nejjednodušším přiblížení je Debye-Wallerův faktor stejný pro všechny možné vibrační směry, a platí tedy vztah (8) a (9). Krystalické látky jsou však charakteristické svými anizotropními vlastnostmi, a tedy možnost a míra tepelné vibrace závisí na konkrétním směru. V tom případě je vztah pro modifikaci atomového rozptylového faktoru ještě poněkud komplikovanější [4].

### **Strukturní faktor**

Obdobně jako atomový rozptylový faktor, který zahrnuje a koriguje interferenční jevy v rámci jednotlivých atomů, se definuje také strukturní faktor  $F_{hkl}$ , ve kterém jsou zahrnuty interferenční jevy v rámci základní buňky krystalické mříže. Druh, počet a rozložení daných atomů v základní buňce krystalické mříže má samozřejmě vliv na intenzitu výsledné difraktované vlny. Jelikož základní buňka je nejmenší periodicky se opakující motiv v rámci krystalického materiálu, nedochází již k dalším interferenčním efektům mezi vlnami pocházejícími z různých základních buněk. Tyto vlny již jen společně tvoří výsledné difraktované rentgenové záření.

Samotný strukturní faktor je v podstatě dán superpozicí všech vln rozptýlených na jednotlivých atomech dané základní buňky. Každá taková vlna je definována amplitudou, která odpovídá velikosti daného atomového rozptylového faktoru, a také fází. Strukturní faktor má tedy opět vlnovou povahu se svou amplitudou a fází. Jelikož se jedná o vyjádření v komplexní rovině, které v reálném světě nemá analogii, využívá se druhá mocnina absolutní hodnoty strukturního faktoru, kdy výsledná intenzita dané difrakční linie je úměrná

této hodnotě [4]. Nejvyšších intenzit pak nabývají difrakční linie pocházející od nejhustěji obsazených krystalových rovin [12].

### ***Multiplicitní faktor***

Multiplicitní faktor (faktor násobnosti)  $M_{hkl}$  zohledňuje při teoretickém výpočtu intenzity dané difrakční linie množství ekvivalentních sad rovin v dané základní buňce.

Nedochází-li ve vzorku v důsledku tvaru krystalů ke vzniku preferované orientace, je stejné množství sad rovin (100) a ( $\bar{1}00$ ) se stejnými parametry  $d_{hkl}$  orientováno vhodně k difrakci. Multiplicitní faktor má tedy vždy minimálně hodnotu dva. Například v případě kubické mříže jsou sady rovin (100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), ( $0\bar{1}0$ ), ( $00\bar{1}$ ) ekvivalentní, jelikož mají všechny stejný parametr  $d_{hkl}$ . V tomto případě je tedy multiplicitní faktor roven hodnotě 6 a difrakce odpovídající těmto sadám rovin se projeví pod stejným úhlem s patřičně modulovanou intenzitou. Multiplicitní faktory pro různé typy krystalických mříží jsou tabelovány [4].

### ***Lorentzův faktor***

Lorentzův faktor  $L$  zohledňuje množství času, po který je pro danou sadu rovin splněna difrakční podmínka. Jinými slovy, zohledňuje, jak dlouho setrvává daný uzel reciproké mříže na Ewaldově sféře. V důsledku mnoha vlivů není tento čas pro všechny difrakce totožný. Mezi tyto vlivy patří například fakt, že paprsky rentgenového záření nejsou dokonale paralelní ani dokonale monochromatické. Tento vliv je funkcí difrakčního úhlu a Lorentzův faktor má tvar, který je dán vztahem (10) [4].

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (10)$$

### ***Polarizační faktor***

Jev polarizace rentgenového záření má vliv na jeho intenzitu. Jak již bylo zmíněno, při samotném rozptylu rentgenového záření na elektronech dochází k polarizaci. Vliv této polarizace je již zahrnut v posledním zlomku v Thomsonově rovnici (7). V experimentální sestavě rentgenové práškové difrakce však bývá velmi důležitým krokem monochromatizace rentgenového záření, jak je popsáno v kapitole 2.1.4 *Monochromatizace rentgenového záření*. Při monochromatizaci rovněž dochází k polarizaci. Je-li využit krystalový monochromátor, přechází poslední zlomek v rovnici (7) do tvaru polarizačního faktoru daného rovnicí (11).

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{2} \quad (11)$$

Kde  $\theta_m$  je Braggův úhel krystalového monochromátoru [4].

V literatuře bývá často uváděn tzv. kombinovaný Lorentzův-polarizační faktor  $L_p$ , který je dán pouhým součinem těchto dvou zmíněných faktorů (12) [5].

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (12)$$

### ***Extinkční faktor***

Při dopadu rentgenového záření na krystalický materiál dochází k difrakci neboli podle Braggovy interpretace k odrazu rentgenového záření s následnou interferencí od jednotlivých atomových rovin. Může však také docházet k vícenásobnému odrazu na vnitřních atomových rovinách, tedy takových, které se nenacházejí přímo na povrchu krystalu. Tímto vícenásobným odrazem se paprsky dostávají do protifáze vůči primárnímu rentgenovému záření a zeslabují jeho intenzitu. Tento jev se nazývá extinkce a výrazněji se projevuje v krystalech s dokonalou strukturou. Nebývá tedy příliš výrazný v práškové rentgenové difrakci, nicméně jistými experimentálními postupy lze efekty extinkce navíc značně minimalizovat. Mezi tyto postupy spadá například úprava vzorku tepelným šokem či pokud možno co nejjemnější mletí práškového vzorku [4, 5].

### ***Absorpční faktor***

Absorpce rentgenového záření vzorkem je dalším vlivem, který snižuje intenzitu difraktovaného záření. Obecně platí, že při daném tvaru krystalu je dráha, kterou rentgenové záření v krystalu urazí, funkcí úhlu dopadu, a tedy míra absorpce je úměrná této dráze. Tento vliv je korigován absorpčním faktorem  $F_A$ . V nejběžněji využívaných práškových difraktometrech s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním je vliv absorpce korigován tak, že ozářený objem vzorku je pro všechny úhly stejný a rovněž absorpce je úhlově nezávislá. V takovém případě má absorpční faktor konstantní hodnotu danou vztahem (13).

$$F_A = \frac{1}{\mu} \quad (13)$$

Kde  $\mu$  je lineární absorpční koeficient [4].

### ***Mikroabsorpce***

Mikroabsorpce je jev, který může výrazně ovlivnit intenzity jednotlivých difrakčních linií, a dochází k němu u směsí více fází. Tento faktor je tedy třeba brát v úvahu při kvantitativní fázové analýze.

Podstatu mikroabsorpce lze vysvětlit na příkladu směsi dvou fází  $\alpha$  a  $\beta$ , jsou-li částice fáze  $\alpha$  větší než částice fáze  $\beta$ . Každá fáze zároveň odlišně absorbuje rentgenové záření, kdy tato skutečnost je reprezentována jednotlivými hmotnostními absorpčními koeficienty. Na směs

dopadající rentgenové záření poté tráví větší množství času v částicích fáze  $\alpha$  než v částicích fáze  $\beta$ . Rentgenové záření tedy není celou směsí absorbováno tak, jako by byl hmotnostní absorpční koeficient celé směsi dán průměrem hmotnostních absorpčních koeficientů jednotlivých fází, ale spíše jako by bylo absorbováno materiálem s hmotnostním absorpčním koeficientem bližším čisté fázi  $\alpha$ . Jev mikroabsorpce je tím významnější, čím více se liší velikosti částic jednotlivých fází, a rovněž, čím odlišnější jsou jednotlivé hmotnostní absorpční koeficienty. Základním postupem pro omezení vlivu mikroabsorpce je zjemňování velikosti částic mechanickou cestou [4].

### ***Preferovaná orientace krystalitů***

Preferovaná (přednostní) orientace krystalitů je v řadě odvětví materiálového průmyslu velmi žádaným jevem. Krystalické materiály mají anizotropní vlastnosti. Pro využití těchto často směrově specifických vlastností je kladen při přípravě těchto materiálů důraz právě na přednostní orientaci krystalitů za účelem co možná nejefektivnějšího využití dané pozitivní vlastnosti. Z hlediska rentgenové práškové difraktometrie však může být preferovaná orientace spíše na škodu. V ideálním polykrystalickém materiálu jsou jednotlivé krystality orientovány náhodně, a tedy difrakce od všech přítomných sad rovin jsou stejně pravděpodobné. Má-li však polykrystalický materiál v důsledku různých vlivů (například příprava, specifický tvar) tendenci orientovat svou strukturu přednostně podél určitého směru, vzniká preferovaná orientace krystalitů. V takových vzorcích již není difrakce od všech sad rovin stejně pravděpodobná, a tedy intenzity jednotlivých difrakčních linií jsou tímto jevem značně ovlivněny. Korekce přednostní orientace krystalitů je pak při teoretickém výpočtu zohledňována různými korekčními faktory. Případně se využívají experimentální postupy při přípravě vzorku k analýze, kterými se míra přednostní orientace omezuje [4].

#### **2.2.6 Rovnice intenzity**

Všechny výše diskutované jevy a jejich korekční faktory lze zakomponovat do výsledné rovnice pro teoretický výpočet integrální intenzity jednotlivých difrakčních linií čistých fází či jednotlivých složek směsi. Tato rovnice je v obecném tvaru dána vztahem (14).

$$I_{(hkl)\alpha} = K_e K_{(hkl)\alpha} \frac{w_\alpha}{V_\alpha^2 \rho_\alpha (\mu/\rho)_s} \quad (14)$$

$I_{(hkl)\alpha}$  představuje integrální intenzitu konkrétní  $hkl$  difrakční linie fáze  $\alpha$ . Ve faktoru  $K_e$  jsou zahrnuty všechny konstantní hodnoty platné pro všechny difrakční linie všech složek směsi pro daný experimentální systém.  $K_{(hkl)\alpha}$  je konstanta pro konkrétní difrakční linii  $hkl$  fáze  $\alpha$  a zahrnuje primárně multiplicitní faktor, strukturní faktor a kombinovaný

Lorentzův-polarizační faktor.  $W_\alpha$  je hmotnostní zlomek fáze  $\alpha$  ve směsi,  $V_\alpha$  je objem její elementární buňky,  $\rho_\alpha$  je hustota fáze  $\alpha$  a  $(\mu/\rho)_s$  je hmotnostní absorpční koeficient celé směsi.

Jeden z možných konkrétních příkladů této obecné rovnice je dán vztahem (15). Je důležité zmínit, že tento vztah není použitelný pro výpočet intenzity difrakčních linií univerzálně. Může se lišit pro různé instrumentální rozložení difrakčního experimentu. Například, jak již bylo zmíněno, kombinovaný Lorentzův-polarizační faktor má tento tvar pouze v případě využití krystalového monochromátoru. Absorpce vzorkem je v případě Bragg-Brentanovy difrakční sestavy úhlově nezávislá, při jiné geometrii to ovšem platit nemusí. Při tomto tvaru rovnice (15) je navíc předpokládán vzorek s náhodnou distribucí orientace jednotlivých krystalitů, a tedy není prováděna korekce na přednostní orientaci. V potaz není brána ani možnost mikroabsorpce. V tomto vztahu jsou kromě dříve zmíněných korekčních faktorů zakomponovány další konstanty charakterizující krystal, instrumentální rozložení difrakčního experimentu a rovněž zohledňující fakt, že se zde počítají intenzity konkrétních difrakčních linií pro konkrétní fáze ve směsi.

$$I_{(hkl)_\alpha} = \left[ \frac{I_0 \lambda^3}{64 \pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \right] \left[ M_{hkl} |F_{(hkl)_\alpha}|^2 \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \frac{w_\alpha}{V_\alpha^2 \rho_\alpha (\mu/\rho)_s} \quad (15)$$

V databázích obsahujících difrakční data lze, kromě samotných vizuálních difrakčních záznamů pro jednotlivé krystalické fáze, nalézt též numerické informace o hodnotách intenzit jednotlivých difrakčních linií v podobě relativních intenzit. Tedy absolutní hodnoty intenzity daných difrakčních linií vztažené k absolutní hodnotě intenzity nejintenzivnější linie. Odtud plyne, že při teoretickém výpočtu intenzity se spíše, než absolutní hodnoty počítají také hodnoty relativní [4].

## 2.3 Metody rentgenové difrakce

Od doby objevení rentgenového záření a objasnění principu rentgenové difrakce bylo vyvinuto mnoho různých způsobů provedení difrakčních experimentů. V současné době existuje celá škála metod rentgenové difrakce. Některé tyto metody mají v současnosti již jen historický význam a jiné jsou stále běžně využívány. Tyto metody je možné rozdělit z několika různých hledisek. Dle použitého druhu rentgenového záření existují metody monochromatické či polychromatické. Dále se mohou rozlišovat z hlediska detekce na metody filmové a nefilmové. Z hlediska použitého krystalického materiálu pak na metody monokrystalové a polykrystalové (práškové). V této kapitole jsou diskutovány metody

dle posledního uvedeného kritéria rozdělení. Vzhledem k rozsáhlosti tématu a zaměření této práce je však pozornost věnována převážně práškovým metodám [5].

### 2.3.1 Monokrystalové metody

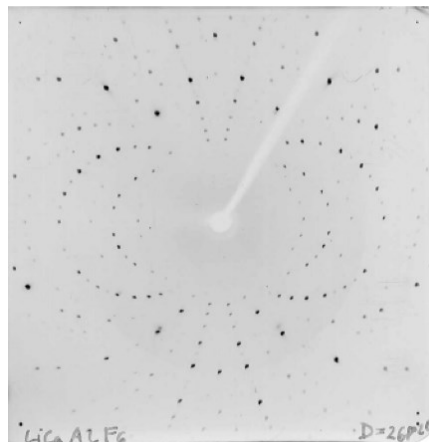
Podstatou monokrystalových metod je difrakce rentgenového záření, ať už monochromatického či v určitých případech polychromatického, na jediném monokrystalu, který musí mít dostatečnou velikost. Jedná se zpravidla minimálně o desetiny milimetru. Mezi monokrystalové metody rentgenové difrakce je možné zařadit metodu otáčeného krystalu (rotační), metodu oscilační, Weissenbergovu či metodu precesní. V tomto případě se jedná o metody filmové. Dnešní využití však nalézají monokrystalové metody nefilmové, u nichž se k detekci využívají detektory. Zde se jedná o dvoukruhové či čtyřkruhové monokrystalové difraktometry, které umožňují precizní nastavení orientace monokrystalu a přesné měření intenzity příslušných difrakcí. Monokrystalové metody nalézají uplatnění převážně při studiu a určování struktury nově syntetizovaných či doposud nepopsaných krystalických látek. Ze získaných dat monokrystalové difrakce lze určit parametry krystalové struktury, tedy krystalografickou soustavu či dimenze elementární buňky. Tato data je možné rovněž využít pro určení molekulární struktury zkoumaných látek [5]. Již v roce 1962 byla udělena Nobelova cena za chemii za výzkum struktury globulárních proteinů a za lékařství pro určení molekulární struktury nukleových kyselin pomocí rentgenové difrakce [13].

Z monokrystalových metod je dále blíže zmíněna pouze Laueho metoda, která má historický význam, neboť se jedná o vůbec první provedený difrakční experiment.

#### *Laueho metoda*

Při Laueho metodě je monokrystal umístěn na goniometrické hlavičce difraktometru ve fixní poloze. Nedochází tedy k jeho rotaci. Tento monokrystal je následně ozářen polychromatickým rentgenovým zářením produkovaným rentgenovou lampou. Výsledný difrakční záznam je snímán na fotografický film umístěný buď před vzorkem, takzvaně na odraz, nebo za vzorkem, na průchod. Vzhledem k tomu, že monokrystal je umístěn fixně, svírá každá sada rovin v monokrystalu s primárním rentgenovým paprskem určitý neměnný úhel. Z Braggovy rovnice je patrné, že k difrakci od dané sady rovin dojde při vhodné vlnové délce rentgenového záření. Vzhledem k použitému polychromatickému záření platí, že pro každou sadu rovin je v tomto spektru přítomna vhodná vlnová délka a každá sada rovin bude záření difraktovat. Výsledný difrakční záznam, tzv. Lauegram, je tvořen velkým počtem bodových difrakčních stop příslušejících daným sadám rovin. Příklad Lauegramu je možné vidět na obrázku 15. Při analýze těchto difrakčních záznamů není možné určovat mezirovinné

vzdálenosti jednotlivých sad rovin, jelikož není známa konkrétní vlnová délka příslušející dané difrakční stopě. Metody se však dá využít například pro kontrolu orientace monokrystalu [5].



**Obr. 15:** Lauegram krystalu  $\text{LiCaAlF}_6$  (transmisní mód) [8].

### 2.3.2 Polykrystalové metody

Metody polykrystalové (práškové) difrakce nalézají daleko širší uplatnění v materiálovém výzkumu v porovnání s metodami monokrystalovými, a to zejména z důvodu, že není vždy možné získat vhodný monokrystal dané látky pro monokrystalovou difrakci. Nejběžnější využití práškových metod představuje kvalitativní fázová analýza. Každá krystalická fáze má svou strukturu unikátně uspořádanou, a tedy i její difrakční záznam je jedinečný. Na jeho základě lze tedy danou krystalickou fázi identifikovat. Kvantitativní analýza dat z práškové difrakce umožňuje určit relativní zastoupení jednotlivých krystalických fází ve směsi. Za pomoci dalších důmyslných nástrojů, jakými jsou například Rietveldova metoda, je možné zpřesňovat strukturu a určovat mřížkové parametry krystalických látek z práškových difrakčních dat. Analýzou profilů difrakčních linií je možné stanovit velikosti krystalitů či studovat poruchy krystalové struktury a s nimi související pnutí. Práškové metody též umožňují zjišťovat a studovat přednostní orientaci krystalitů.

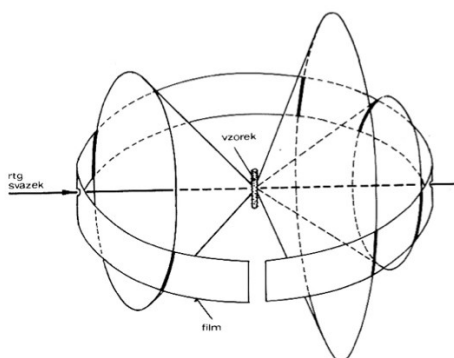
Metody práškové rentgenové difrakce lze opět rozdělit dle detekce na metody filmové a nefilmové. Jednou z nejstarších filmových metod je Debyeova-Scherrerova metoda s nefokusem paralelním svazkem. V dnešní době se běžně využívají práškové difraktometry s nefilmovou detekcí (s použitím detektorů). Konvenční difraktometry jsou konstruovány jak pro reflexní mód, tak pro mód transmisní. U těchto difraktometrů existují dva základní typy fokusační dvoukruhové geometrie. V prvním případě je vzdálenost vzorku a detektoru konstantní a mění se jen poloměr fokusační kružnice. V druhém případě je vzdálenost vzorku a detektoru proměnná s konstantním poloměrem fokusační kružnice. Vůbec



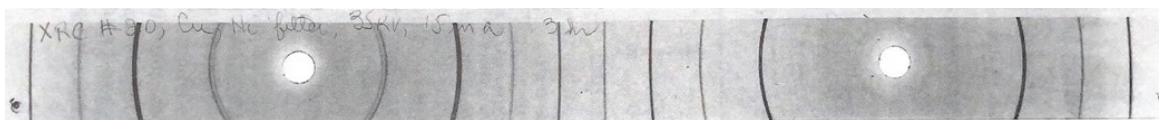
nejvyužívanější je první případ v kombinaci s reflexním módem, který je označován jako metoda s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním. Reflexní mód v kombinaci s druhou možností fokusačního uspořádání se označuje jako Seeman-Bohlinova fokusační geometrie. Navíc existuje celá řada dalších práškových metod a jejich různých modifikací. Vzhledem k rozsáhlosti této problematiky je pro svůj historický význam podrobněji popsána pouze Debyeova-Scherrerova metoda a metoda s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním v reflexním módu, jelikož ta je v praxi nejpoužívanější [5, 12].

### ***Debyeova-Scherrerova metoda***

Z historického hlediska se jedná o jednu z nejstarších metod rentgenové práškové difrakce, u které se využívá monochromatické rentgenové záření. Polykrystalický vzorek je umístěn do kapiláry nebo připevněn na skleněné vlákno pomocí amorfního lepidla a je umístěn do středu válcové komory. Osa vzorku je zároveň osou komory. Na vnitřní stěnu komory je umístěn film. V ideálním případě je orientace krystalitů práškového vzorku zcela náhodná, a proto jsou difrakce od všech sad rovin stejně pravděpodobné. Není tedy nutné, aby vzorek rotoval. Pro danou sadu rovin je difrakční podmínka splněna, když svírá rovina s primárním paprskem Braggův úhel  $\theta$ . To je splněno pro všechny ekvivalentní sady rovin, které jsou tečné k povrchu kužele souosého s primárním svazkem o vrcholovém úhlu  $2\theta$ . Vystupující difraktované paprsky pro ekvivalentní sady rovin pak rovněž leží na povrchu kužele s vrcholovým úhlem  $4\theta$ . V místě, kde povrch difrakčního kužele protíná film, dochází k vytvoření difrakční stopy [5]. Schéma Debyeovy-Scherrerovy metody je zobrazeno na obrázku 16 a příklad difrakčního záznamu z této metody na obrázku 17.



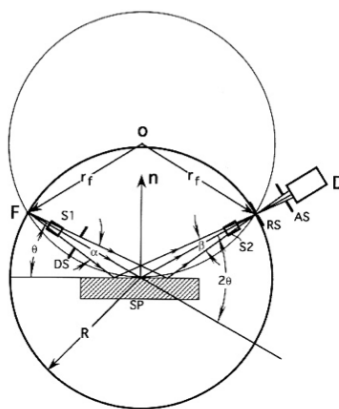
**Obr. 16:** Schéma Debyeovy-Scherrerovy metody [5].



**Obr. 17:** Snímek z Debyeovy-Scherrerovy metody [4].

### ***Metoda s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním v reflexním módu***

Konvenční práškové difraktometry s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním v reflexním módu jsou v praxi vůbec nejvyužívanějšími difraktometry. Jak již bylo zmíněno, pro toto uspořádání je charakteristické, že vzdálenost mezi vzorkem a detektorem je konstantní během celého průběhu měření, tedy pro všechny hodnoty difrakčního úhlu  $\theta$ . Poloměr fokusační kružnice je proměnlivý. Měřený plochý vzorek je umístěn v hlavní ose difraktometru a jeho povrch je tečný k fokusační kružnici. Pro splnění fokusační podmínky by měl vzorek k fokusační kružnici přiléhat, a být tedy zakřivený. Ovšem vzhledem k tomu, že se v tomto uspořádání mění poloměr fokusační kružnice, to není jednoduše proveditelné. Dostatečné fokusace je však dosaženo i plochým vzorkem tečným k této kružnici. Z tohoto důvodu je tato geometrie označována jako parafokusační. Na fokusační kružnici tedy vždy leží ohnisko rentgenové lampy, střed vzorku a vstupní štěrbina detektoru. Schéma této geometrie je znázorněno na obrázku 18.



**Obr. 18:** Geometrie Bragg-Brentanova parafokusačního uspořádání v reflexním módu [14].

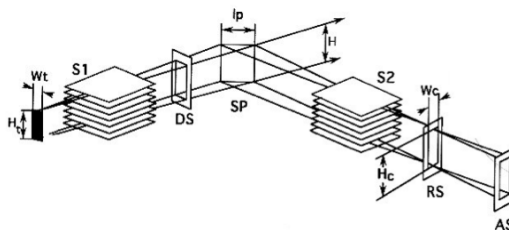
V tomto geometrickém uspořádání jsou v reflexní poloze, tedy detektorem zaznamenané, vždy jen ty sady rovin, které jsou orientovány paralelně s povrchem vzorku. Úhel  $\theta$  se tedy měří jako úhel mezi dopadajícím rentgenovým zářením a povrchem vzorku. Vzhledem k velkému počtu krystalitů v polykrytalických materiálech se dá předpokládat, že každá sada rovin je se stejnou pravděpodobností vhodně orientována pro difrakci, tedy paralelně s povrchem. Samozřejmě za předpokladu, že nedochází k přednostní orientaci krystalitů.

Při měření dochází ke změně úhlu mezi dopadajícím rentgenovým zářením a vzorkem. Toho je možno dosáhnout více způsoby:

- uspořádání  $\theta/2\theta$  – pevný zdroj, pohyblivý vzorek a pohyblivý detektor
- uspořádání  $\theta/\theta$  – pohyblivý zdroj i detektor a pevný vzorek
- uspořádání  $2\theta/\theta$  – pohyblivý zdroj i vzorek a pevný detektor

Pro uspořádání  $\theta/2\theta$  platí, že rentgenová lampa je ve fixní poloze a dochází k rotaci vzorku tak, že se mění úhel  $\theta$  mezi primárním svazkem a povrchem vzorku. Současně se dvojnásobnou úhlovou rychlostí pohybuje detektor tak, aby mohl snímat difraktované paprsky. Z toho důvodu bývá v difraktogramech vynášena závislost intenzity na úhlu  $2\theta$ .

Na obrázku 19 jsou patrné funkční prvky této difrakční sestavy. Rentgenová lampa produkuje divergentní rentgenové záření. Horizontální rovinou je rovina, ve které se nachází primární i difraktovaný rentgenový paprsek. Vertikální divergence primárního svazku je korigována pomocí Sollerovy clony (S1). Divergence v rovině horizontální je korigována pomocí divergenční clony (DS, z anglického divergence slit). Po interakci se vzorkem (SP, z anglického specimen) definují konvergenci difraktovaného svazku Sollerova clona (S2), clona před detektorem (RS, z anglického receiving slit) a protirozptylová clona (AS, z anglického antiscatter slit). Nezbytnou součástí difrakční sestavy jsou také prvky zajišťující monochromatizaci rentgenového záření, tedy převážně absorpční filtry či monochromátory, které se v Bragg-Brentanově parafofokusačním uspořádání v reflexním módu vkládají nejčastěji do difraktovaného svazku (před detektor) [4, 12].



**Obr. 19:** Geometrie Bragg-Brentanova parafofokusačního uspořádání v reflexním módu [14].

## 2.4 Kvantitativní analýza

V souvislosti s rentgenovou práškovou difraktometrií se běžně hovoří o dvou typech analýz, kvalitativní a kvantitativní. Kvalitativní fázová analýza využívá především polohy jednotlivých difrakčních linií v difraktogramu, které jsou pro danou krystalickou fázi charakteristické. Tímto způsobem je možné identifikovat nejen čisté krystalické látky, ale i jednotlivé složky ve směsi. Kvantitativní fázová analýza slouží ke stanovení relativního

zastoupení jednotlivých fází ve směsi, které je vyjádřeno v hmotnostních zlomcích či procentech. K tomuto účelu se využívají integrální intenzity jednotlivých difrakčních linií. Jelikož je samotná rentgenová difrakční analýza spjatá především se studiem krystalických materiálů, je pojmem kvantitativní fázová analýza běžně myšleno stanovení množství jednotlivých krystalických fází. V úvahu tedy není brána možnost přítomnosti amorfního podílu ve zkoumané směsi. Většina metod kvantitativní analýzy tedy není uzpůsobena pro možnost určení amorfního podílu. Pravdou však je, že většina vzorků jistý podíl amorfní fáze obsahuje vždy. V praktické části je bližší pozornost věnována metodám umožňujícím stanovení amorfního podílu.

Kvantitativní metody lze rozdělit z několika hledisek. Na základě analyzované části difrakčního záznamu se rozlišují metody úzkoprofilové a celoprofilové. V úzkoprofilových metodách se využívá jen úzké rozmezí úhlů  $2\theta$ , běžně jen jedna difrakční linie. V těchto metodách se explicitně pracuje s rovnicí (14). Intenzita dané difrakční linie je v tomto případě určována experimentálně. Pomocí různých postupů jsou z rovnice eliminovány ostatní proměnné a je určena hodnota hmotnostního zlomku dané fáze. Metody celoprofilové pracují s celým difrakčním záznamem studované směsi. Nejvýznamnějším představitelem je Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy. Tato metoda je v současné době nejvyužívanější pro stanovení kvantity krystalických fází a je zároveň základem mnoha metod stanovení amorfního podílu. Z tohoto důvodu je diskutována podrobněji. Dále je možné metody kvantitativní analýzy rozdělit na bezstandardové, metody vnitřního či vnějšího standardu, případně standardního přídatku, které zde diskutovány nejsou, a také metody kalibrační [4, 9].

#### **2.4.1 Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy**

Rietveldova metoda (Rietveldova analýza) je velmi cenný a univerzální nástroj pro analýzu difrakčních dat. S její pomocí je možné upřesňovat strukturní data krystalických materiálů, určovat velikosti krystalitů, studovat jejich přednostní orientaci a také provádět kvantitativní fázovou analýzu. Kvantitativní fázová analýza s využitím Rietveldovy metody je v této kapitole popsána podrobněji.

Rietveldova metoda byla prvně využita nizozemským krystalografem Hugem Rietveldem na konci 60. let 20. století pro analýzu dat z neutronové difrakce. Cílem této metody je vytvoření teoretického modelu difrakčního záznamu studované směsi tak, aby tento model odpovídal difraktogramu prakticky naměřenému. Proces minimalizace (zjemňování) odchylek

mezi namodelovaným a prakticky změřeným difrakčním záznamem je prováděn pomocí metody nejmenších čtverců. Matematický zápis tohoto principu je uveden ve vztahu (16).

$$\sum_i [W_i |I_c(2\theta_i) - I_m(2\theta_i)|^2] \rightarrow \min \quad (16)$$

Kde  $W_i$  je statistická váha,  $I_c(2\theta_i)$  je modelovaná hodnota intenzity v poloze  $2\theta_i$  a  $I_m(2\theta_i)$  je změřená intenzita v poloze  $2\theta_i$ .

Rietveldova metoda modeluje intenzitu v dané poloze  $2\theta_i$  velmi komplexním způsobem. Předpokládá možný příspěvek všech fází směsi a všech jejich difrakčních linií k intenzitě v této poloze. To je patrné ze vztahu (17), kde vnitřní sumační znak s indexem  $hkl$  značí sumu příspěvků všech difrakčních linií jedné fáze a vnější sumační znak s indexem  $j$  představuje sumu přes všechny fáze přítomné ve směsi. Je samozřejmě logické, že ne každá fáze má právě v konkrétní poloze  $2\theta_i$  difrakční linii, která k intenzitě v tomto místě přispívá. Takovéto příspěvky jsou nulové. Díky tomuto principu je Rietveldova metoda schopna účinně rozlišit příspěvky k intenzitě od překrývajících se difrakčních linií, což bývá u mnohých metod kvantitativní analýzy neřešitelný a velmi limitující problém.

$$I_c(2\theta_i) = \sum_j \left\{ \sum_{hkl} [I_{(hkl)j} \cdot \phi_{(hkl)j}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)j}) \cdot \text{Corr}_{(hkl)j}(2\theta_i)] \right\} + Bkg(2\theta_i) \quad (17)$$

Kde  $I_{(hkl)j}$  je intenzita difrakční linie  $hkl$   $j$ -té fáze,  $\phi_{(hkl)j}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)j})$  je příslušná funkce tvaru této difrakční linie,  $\text{Corr}_{(hkl)j}(2\theta_i)$  je člen zohledňující další korekce a  $Bkg(2\theta_i)$  značí příspěvek pozadí.

Modelování teoretického difrakčního záznamu ve své podstatě zahrnuje využití rovnice intenzity (14), která je zde pro názornost opět uvedena.

$$I_{(hkl)j} = K_e K_{(hkl)j} \frac{W_j}{V_j^2 \rho_j (\mu/\rho)_s} \quad (14)$$

$I_{(hkl)j}$  představuje integrální intenzitu konkrétní  $hkl$  difrakční linie fáze  $j$ . Ve faktoru  $K_e$  jsou zahrnuty všechny konstantní hodnoty platné pro všechny difrakční linie všech složek směsi pro daný experimentální systém.  $K_{(hkl)j}$  je konstanta pro konkrétní difrakční linii  $hkl$  fáze  $j$  a zahrnuje primárně multiplicitní faktor, strukturní faktor a kombinovaný Lorentzův-polarizační faktor.  $W_j$  je hmotnostní zlomek fáze  $j$  ve směsi,  $V_j$  je objem její elementární buňky,  $\rho_j$  je hustota fáze  $j$  a  $(\mu/\rho)_s$  je hmotnostní absorpční koeficient celé směsi.

Dosazením vztahu (14) do vztahu (17) a následným vytknutím hodnot, které jsou konstantní pro všechny difrakční linie téže fáze, před sumační znak lze získat vztah (18). Konstanty

vytknuté před sumační znak jsou souhrnně označeny termínem škálovací faktor  $S_j$  (19). Každá fáze ve studované směsi má tedy vlastní škálovací faktor.

$$I_c(2\theta_i) = \sum_j \left\{ S_j \sum_{hkl} \left[ K_{(hkl)_j} \cdot \phi_{(hkl)_j}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_j}) \cdot \text{Corr}_{(hkl)_j}(2\theta_i) \right] \right\} + Bkg(2\theta_i) \quad (18)$$

Kde

$$S_j = K_e \frac{w_j}{V_j^2 \rho_j(\mu/\rho)_s} \quad (19)$$

Ve vztahu (17), či v jeho ekvivalentním přepisu (18), vystupuje vztah pro integrální intenzitu dané difrakční linie fáze  $j$ . Nicméně je zřejmé, že v rámci Rietveldovy metody se modeluje nikoliv přímo integrální intenzita dané difrakční linie, ale intenzita v určité poloze  $2\theta_i$ . Proto v rovnici (17/18) vystupuje funkce  $\phi_{(hkl)_j}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_j})$ . Jedná se o funkci popisující tvar (profil) difrakční linie. K těmto účelům se využívají různé funkce, a to například Gaussova, Lorenzova, Voigtova či pseudo-Voigtova. Tyto funkce nabývají různých hodnot pro konkrétní polohu  $2\theta_i$ , a to v závislosti na vzdálenosti od maxima dané difrakční linie označeného  $2\theta_{(hkl)_j}$ . Ve své podstatě tyto funkce rozdělují celkovou integrální intenzitu dané difrakční linie do celého jejího profilu. Ve vztahu (17/18) dále vystupuje člen  $\text{Corr}_{(hkl)_j}(2\theta_i)$ , který do modelu zanáší další případné korekce, například pro přednostní orientaci krystalitů. Posledním důležitým členem pro model intenzity je pozadí  $Bkg(2\theta_i)$ , které musí být k dříve definovaným příspěvkům připočteno v každé poloze  $2\theta_i$ . Opět existuje více způsobů pro modelování příspěvků pozadí. V nejjednodušších případech se jedná o polynomiální model [4, 15].

K minimalizaci odchylek mezi namodelovaným a experimentálně změřeným difrakčním záznamem dochází při tzv. procesu zjemňování, a to tak, že se vhodně přizpůsobují proměnné parametry v teoretickém modelu. Je důležité zmínit, že vztah (18) je velmi obecný a každý jeho člen lze rozepsat podrobněji. Výčet všech proměnných parametrů je následně rozsáhlý. Je však možné zmínit ty nejpodstatnější. Patří mezi ně všechny škálovací faktory, parametry krystalové struktury všech přítomných fází či parametry pro modelování pozadí aj. Rietveldovou metodou není možné zjemňovat všechny parametry současně, a proto se některé fixují. Tato volba závisí na žádaném výstupu Rietveldovy metody. Jedná-li se o kvantitativní analýzu, tak se běžně fixují parametry krystalové struktury, jejichž hodnoty jsou známy a tabelované. Zjemňují se pak především škálovací faktory a parametry pozadí.

Výsledné škálovací faktory jsou následně využity k výpočtu hmotnostních zlomků jednotlivých fází ve směsi. Ze vztahu (19) lze vyjádřit hmotnostní zlomek fáze  $j$  (20).

$$w_j = \frac{S_j V_j^2 \rho_j (\mu/\rho)_s}{K_e} \quad (20)$$

Jelikož se v rámci klasické Rietveldovy metody nepředpokládá přítomnost amorfni fáze, je suma hmotnostních zlomků všech fází přítomných ve směsi rovná jedné. Je tedy možné napsat vztah (21) pro hmotnostní zlomek konkrétní fáze  $\alpha$  ze směsi  $j$  fází.

$$w_\alpha = \frac{w_\alpha}{\sum_j w_j} \quad (21)$$

Dosazením vztahu (20) do vztahu (21) je získán vztah (22).

$$w_\alpha = \frac{S_\alpha V_\alpha^2 \rho_\alpha}{\sum_j S_j V_j^2 \rho_j} \quad (22)$$

Pro hustotu  $j$ -té fáze lze navíc psát vztah (23).

$$\rho_j = \frac{(ZM)_j}{V_j} \quad (23)$$

Kde  $(ZM)_j$  představuje hmotnost základní buňky krystalické fáze  $j$  a  $V_j$  její objem. Dosazením vztahu (23) do vztahu (22) lze získat konečný vztah (24) pro výpočet hmotnostního zlomku jednotlivých krystalických fází ve směsi. Zapotřebí je tedy znalost hodnot jednotlivých škálovacích faktorů získaných procesem minimalizace a rovněž výše zmíněných strukturních dat tabelovaných pro dané krystalické fáze [4, 16].

$$w_\alpha = \frac{S_\alpha (ZMV)_\alpha}{\sum_j S_j (ZMV)_j} \quad (24)$$

V současné době existuje celá řada počítačových programů umožňujících provedení Rietveldovy metody. Příkladem je software DIFFRACplus TOPAS, se kterým jsem byl seznámen v rámci praktické části této práce, jako s jedním z možných programů umožňujících provedení kvantitativního stanovení amorfního podílu.

### 3 Praktická část

Praktická část bakalářské práce je rozdělena na dvě části. V části první je uveden přehled metod kvantitativního stanovení amorfního podílu pomocí rentgenové práškové difrakce a v části druhé je nastíněn ucelený postup analýzy vzorku vysokopecní strusky včetně stanovení amorfního podílu vhodnou metodou.

#### 3.1 Metody stanovení amorfního podílu

Pevné látky lze v principu rozdělit na dva typy, krystalické a amorfní. Krystalické látky mohou být definovány jako homogenní anizotropní diskontinuum s trojrozměrně periodickým uspořádáním stavebních částic, a to na dlouhou vzdálenost. Jiná definice říká, že pevná látka je krystalická, vykazuje-li nespojitý difrakční obrazec. Látky amorfní trojrozměrnou periodicitu struktury na dlouhou vzdálenost postrádají. Lze se u nich však setkat s periodickým uspořádáním na krátkou vzdálenost. Ostrá hranice však mezi krystalickým a amorfním stavem neexistuje [17].

V kapitole jsou diskutovány metody stanovení amorfního podílu v analyzovaném vzorku. Proto je nezbytné definovat, co vlastně amorfní podíl tvoří. Hlavním příspěvkem k amorfnímu podílu je přítomnost samotného amorfního materiálu ve vzorku. Běžným příkladem je přítomnost křemenného skla. Dalším příspěvkem k amorfnímu podílu mohou být nedokonalosti v krystalové struktuře. Žádný reálný krystal nemá dokonalou krystalinitu a může obsahovat defekty. Ačkoliv je tedy daná fáze definována jako krystalická, tyto její nedokonalosti a defekty se mohou projevit zvýšením celkového amorfního podílu ve směsi [19].

Možnost kvantifikace amorfního podílu hraje důležitou roli v mnoha odvětvích lidské činnosti. Účinnost mnoha léčiv ve farmaceutickém průmyslu je silně ovlivněna přítomností amorfního podílu, který může být do výsledného produktu vnesen výrobním procesem. Amorfní podíl může ovlivňovat rozpustnost, chemickou stabilitu a mnoho dalších faktorů. Hydroxyapatit je jedním z nejtypičtějších představitelů biokeramických materiálů. Ve zdravotnictví se běžně využívá pro výrobu ortopedických implantátů. Amorfní podíl v takovém materiálu může zvýšit jeho degradabilitu v živém organismu, což je značně nežádoucí jev [18]. Vysokopecní strusky se jeví jako vhodný kandidát pro náhradu či doplnění funkce cementu, jakožto pojivového materiálu. Tato možnost však silně závisí na množství amorfního podílu, jak je zmíněno již v úvodu této práce [20].



Je patrné, že na správném určení amorfního podílu je závislých mnoho odvětví průmyslu. V průběhu let vznikla řada metod, které toto stanovení umožňují. Každá metoda má svá pozitiva i negativa, a ne každá je vhodná pro danou aplikaci. Volba správné metody závisí na typu vzorku i na žádané přesnosti analýzy. Jednotlivé metody lze klasifikovat stejně tak, jak je uvedeno v kapitole 2.4 *Kvantitativní analýza*. Metody kvantitativního stanovení amorfního podílu lze však navíc rozdělit na metody přímé a nepřímé. Přímé metody jsou založeny na stanovení amorfního podílu přímo z amorfního příspěvku v difrakčním záznamu. Podmínkou pro aplikovatelnost těchto metod je přítomnost neostré spojité difrakční linie v difrakčním záznamu. Přímé metody jsou tedy vhodné, je-li ve studované směsi hodnota amorfního podílu vysoká. To nastává převážně v případech, kdy je ve směsi přítomen amorfní materiál. Všechny přímé metody pak stanovují v podstatě obsah tohoto amorfního materiálu a neberou v úvahu příspěvky k amorfnímu podílu od nedokonalostí v krystalových strukturách ostatních krystalických fází. Je-li amorfní podíl malý, nemusí být jeho přítomnost z difraktogramu patrná. V tomto případě je nutné použít metody nepřímé. Amorfní podíl bývá nízký, když ve směsi není přítomen přímo amorfní materiál, ale přítomné krystalické fáze obsahují četné nedokonalosti. Výhodou nepřímých metod je, že stanovují celkový amorfní podíl, a berou tedy v úvahu jak možnou přítomnost amorfního materiálu, tak i nedokonalosti v krystalových strukturách. Výsledný amorfní podíl se pak stanovuje pomocí celkového krystalického podílu dopočtem do 100 % [18].

Vzhledem k absenci česky psané literatury zabývající se touto problematikou, neexistuje jednotnost v překladech názvů konkrétních metod. Proto je u každé metody uveden také její anglický název, pod kterým je dohledatelná v cizojazyčné odborné literatuře. V následujících podkapitolách je blíže specifikována metoda úzkoprofilová, metoda vnitřního a vnějšího standardu, metoda lineární kalibrace, metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze, metoda známých krystalických fází a metoda stupně krystalinity, případně indexu krystalinity.

### **3.1.1 Metoda úzkoprofilová**

Úzkoprofilová metoda (přeloženo z anglického Single peak method) využívá k určení amorfního podílu ve zkoumaném vzorku pouze úzké rozmezí úhlů  $2\theta$ . Jedná se o přímou metodu, která vyžaduje, aby byl příspěvek amorfního podílu viditelný v difrakčním záznamu. Další podmínkou využitelnosti této metody je nutnost použití kalibrační řady, v níž jsou známy hodnoty amorfního podílu.

Stanovení spočívá ve využití kalibrační řady k sestrojení kalibrační křivky. Ta je závislostí intenzity amorfního příspěvku v difrakčním záznamu na hmotnostním zlomku amorfního materiálu přítomného ve vzorku. Pro každý člen kalibrační řady se známým hmotnostním zlomkem amorfního materiálu se určí tato intenzita. Ze získaných dat se sestrojí kalibrační křivka a určí se funkční závislost intenzity amorfního příspěvku na jeho hmotnostním zlomku. Vzorek s neznámým obsahem amorfního materiálu se analyzuje analogickým způsobem a z určené hodnoty intenzity se dosazením do funkčního vztahu získá hledaný podíl amorfního materiálu.

Obrázek 20 slouží jako příklad pro vysvětlení postupu určení intenzity amorfního příspěvku:

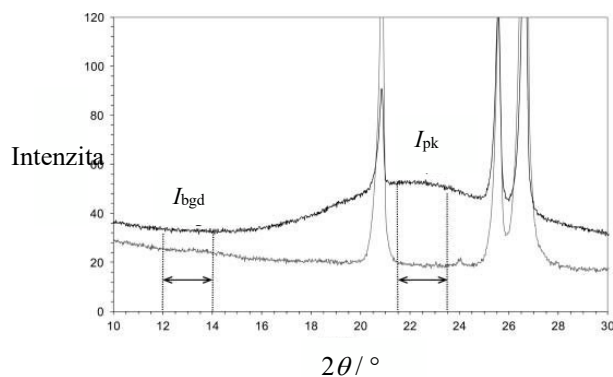
1. Určí se hrubá intenzita (zahrnující pozadí)  $I_{pk}$  v oblasti maxima amorfního příspěvku. Není potřeba brát v úvahu integrální intenzitu vymezeného úseku. Postačuje intenzita ve formě výšky daného maxima. Pro zvýšení přesnosti lze uvažovat průměrnou hodnotu z oblasti vymezené kolem maxima.
2. Určí se příspěvek pozadí  $I_{bgd}$  v místě, kde nezasahují příspěvky krystalické ani amorfni fáze opět jako průměrná hodnota intenzity ve vymezené oblasti.
3. Jelikož pozadí nemá konstantní hodnotu, je třeba ji určit v místě amorfního příspěvku. K tomuto účelu se využívá člen kalibrační řady, ve kterém je nulový amorfni podíl (tmavá křivka v obrázku 20 představuje difrakční záznam vzorku s neznámým amorfni podílem, světlá křivka pak difrakční záznam členu kalibrační řady bez amorfni podílu). V difrakčním záznamu s nulovým amorfni podílem se určí hodnoty  $I_{pk0}$  a  $I_{bgd0}$  analogicky jako v bodech 1 a 2. Z těchto hodnot se určí korekční faktor pro pozadí  $F_k$  (25).

$$F_k = \frac{I_{pk0}}{I_{bgd0}} \quad (25)$$

4. Intenzita amorfního příspěvku  $I_A$  se pak vypočítá dle vztahu (26). Jedná se v podstatě o jeho intenzitu (výšku) s odečtenou hodnotu pozadí.

$$I_A = I_{pk} - F_k I_{bgd} \quad (26)$$

Většina programů pro analýzu difrakčních dat obsahuje inteligentní funkci subtrakce pozadí. V takovém případě je určení hodnoty intenzity zcela prosté a provedení této metody o to jednodušší.



**Obr. 20:** Difrakční záznam vzorku s neznámým amorfním podílem (tmavá křivka) a s nulovým amorfním podílem (světlá křivka) [18].

Je vhodné připomenout, že tato metoda stanovuje jako amorfní podíl pouze obsah konkrétního amorfního materiálu. Do hodnoty amorfního podílu tedy není schopna zahrnout nedokonalosti v krystalových strukturách ostatních přítomných fází [18].

### 3.1.2 Metoda vnitřního standardu

Metoda vnitřního standardu (přeloženo z anglického Internal standard method) je v praxi vůbec nejvyužívanější metodou pro stanovení amorfního podílu. Jedná se o nepřímou celoprofilovou metodu, u níž se do studovaného vzorku přidává známé množství krystalické fáze (vnitřní standard).

Vhodná volba tohoto standardu je klíčová pro úspěch analýzy. Podstatné je, aby byl vnitřní standard dokonale krystalický. Průměrná velikost jeho částic by se neměla příliš lišit od průměrné velikosti částic všech fází přítomných ve vzorku. Jeho lineární absorpční koeficient by měl být blízký lineárnímu absorpčnímu koeficientu vzorku. Čím větší jsou odchylky těchto veličin, tím významnější vliv má jev mikroabsorpce, který negativně ovlivňuje výsledky analýzy. Běžně se přidává takové množství vnitřního standardu, aby byl jeho poměr ke studovanému vzorku 1:1. To odpovídá jeho hmotnostnímu zlomku  $w_{STD,P}$  0,5. Difrakční záznam výsledné směsi je analyzován Rietveldovou metodou kvantitativní analýzy. Tento postup je podrobně popsán v kapitole 2.4.1 *Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy*. Výsledkem je soubor hmotnostních zlomků jednotlivých krystalických fází ve směsi.

Jelikož je Rietveldova metoda původně koncipována pouze pro analýzy krystalických směsí, je suma získaných hmotnostních zlomků normována na hodnotu jedna. Z této analýzy je však získán i hmotnostní zlomek vnitřního standardu  $w_{STD,A}$ . Jeho pravá hodnota  $w_{STD,P}$  je však známá, a to 0,5. Hodnota tohoto zlomku získaná z analýzy může být oproti jeho pravé hodnotě nadhodnocená, totožná či podhodnocená.

- Je-li nadhodnocená, je ve směsi přítomen amorfni podíl či neidentifikovaná fáze.
- Je-li totožná, ve směsi není přítomen amorfni podíl.
- Je-li podhodnocená, vznikla v průběhu analýzy pravděpodobně chyba.

Je-li ve směsi přítomen amorfni podíl, analyzovaný hmotnostní zlomek vnitřního standardu je tedy nadhodnocen, je potřeba korigovat hodnoty všech hmotnostních zlomků. Korekce se provádí pomocí známého a z analýzy získaného hmotnostního zlomku vnitřního standardu podle vztahu (27).

$$KOR(w_\alpha) = w_\alpha \frac{w_{STD,P}}{w_{STD,A}} \quad (27)$$

Pro korigované hodnoty hmotnostních zlomků  $KOR(w_\alpha)$  všech fází přítomných ve směsi platí, že jejich suma již není rovna jedné. Dopočtem do hodnoty jedna je pak určen amorfni podíl  $w_{amorf}$  ve směsi (28).

$$w_{amorf} = 1 - \sum_j KOR(w_j) \quad (28)$$

Je nezbytné si uvědomit, že takto získaný amorfni podíl neodpovídá amorfni podílu ve studovaném vzorku, nýbrž v jeho směsi s vnitřním standardem. Za předpokladu dokonale krystalického standardu je snadné tuto hodnotu přepočítat na amorfni podíl v samotném vzorku [18, 19].

Jak již bylo zmíněno, existují faktory, které negativně ovlivňují výsledky kvantitativní analýzy. Mezi nejvíce problematické patří přednostní orientace krystalitů a mikroabsorpce. Přednostní orientaci lze jistými postupy korigovat již v průběhu Rietveldovy analýzy. Korekce na mikroabsorpci je nutná, liší-li se významně velikosti částic jednotlivých fází a vnitřního standardu, a rovněž, jsou-li jejich lineární absorpční koeficienty odlišné. Korekce na mikroabsorpci je prováděna až po realizaci samotné Rietveldovy metody a postup analýzy je stejný až do kroku, ve kterém se korigují hodnoty hmotnostních zlomků dle vztahu (27). Tyto korigované hodnoty je třeba korigovat znovu, tentokrát právě na mikroabsorpci  $K_M[KOR(w_\alpha)]$  dle vztahu (29).

$$K_M[KOR(w_\alpha)] = \frac{\frac{KOR(w_\alpha)}{\tau_\alpha}}{\sum_j \left[ \frac{KOR(w_j)}{\tau_j} \right]} \quad (29)$$

Kde  $\tau_j$  představuje mikroabsorpční korekční faktor pro jednotlivé fáze. Jeho hodnoty jsou tabelovány jako funkce argumentu  $R_j(\mu_j - \mu)$ . Kde  $\mu_j$  je lineární absorpční koeficient fáze  $j$ ,  $\mu$  je lineární absorpční koeficient vzorku a  $R_j$  průměrná velikost částic fáze  $j$ . Tyto veličiny je

potřeba znát pro správnou korekci. Amorfni podíl lze následně určit dle vztahu (28) s využitím hodnot hmotnostních zlomků korigovaných na mikroabsorpci dle vztahu (29) [21].

Je vhodné připomenout, že metoda vnitřního standardu je metodou nepřímou. Celkový amorfni podíl se tedy stanovuje pomocí absolutního obsahu krystalických fází. Pro správnost výsledků této metody je nezbytná důkladná kvalitativní fázová analýza studovaného vzorku. Nepodaří-li se správně identifikovat všechny přítomné fáze, způsobují neidentifikované fáze nadhodnocení hmotnostního zlomku vnitřního standardu. Tím se následně falešně zvyšuje získaná hodnota amorfniho podílu [18].

### 3.1.3 Metoda vnějšího standardu

Metoda vnějšího standardu (přeloženo z anglického External standard method) je nepřímou celoprofilovou metodou. Je založena na Rietveldově metodě kvantitativní analýzy obdobně jako metoda vnitřního standardu. Na rozdíl od ní však nevyžaduje přidavek standardního materiálu ke studovanému vzorku, nýbrž analýzu tohoto standardu samostatně.

Tato metoda nevyužívá k určení hmotnostních zlomků jednotlivých krystalických fází ve vzorku konečný vztah (24) uvedený v kapitole 2.4.1 *Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy*, nýbrž vztah (20), který je zde pro názornost opět uveden [18].

$$w_j = \frac{S_j V_j^2 \rho_j (\mu/\rho)_s}{K_e} \quad (20)$$

Jak je ovšem patrné, pro určení hmotnostního zlomku dané krystalické fáze ve směsi je nutné znát kromě hmotnostního absorpčního koeficientu vzorku  $(\mu/\rho)_s$ , hustotu dané fáze  $\rho_j$ , objem elementární buňky této fáze  $V_j$ , škálovací faktor  $S_j$  získaný Rietveldovou metodou a konstantu  $K_e$ . Tato konstanta závisí pouze na instrumentálních parametrech měření, nikoliv na vlastnostech vzorku, a je určována samostatně analýzou použitého standardu.

Vnější standard by měl splňovat podmínku dokonalé krystalinity. Difrakční záznam získaný analýzou čistého standardu je podroben Rietveldově metodě obdobně jako při analýze směsí. Tímto procesem je získán jeho škálovací faktor. Jelikož je tato analýza provedena pro jedinou fázi, je její hmotnostní zlomek roven hodnotě jedna. Ostatní parametry jsou tabelovány, a je tedy možné ze vztahu (20) určit konstantu  $K_e$  [15].

Na studovaný vzorek je následně aplikována Rietveldova metoda a ze získaných škálovacích faktorů jednotlivých krystalických fází a z hodnoty konstanty  $K_e$  jsou vztahem (20) určeny jejich hmotnostní zlomky ve vzorku. Vzhledem k tomu, že konstanta  $K_e$  v sobě zahrnuje i kalibraci na možný obsah amorfniho podílu, není suma takto získaných hmotnostních zlomků

rovna jedné. Celkový amorfní podíl je možné určit pomocí vztahu (30), který je analogií vztahu (28) [18].

$$w_{\text{amorf}} = 1 - \sum_j w_j \quad (30)$$

### 3.1.4 Metoda lineární kalibrace

Metoda lineární kalibrace (přeloženo z anglického Linear calibration method) je celoprofilovou přímou metodou, která ke stanovení amorfního podílu využívá Rietveldovu analýzu. Zapotřebí je rovněž kalibrační řada se známými hodnotami amorfního podílu, včetně čistého amorfního materiálu.

Jelikož se jedná o metodu přímou, stanovuje pouze obsah konkrétního amorfního materiálu a není schopna zahrnout do výsledného amorfního podílu poruchy v krystalových strukturách. Dalším úskalím je nutnost pozorovatelnosti příspěvku amorfního podílu v difrakčním záznamu. To přináší do procesu Rietveldovy metody značné komplikace, se kterými je třeba se vypořádat. Rietveldova metoda totiž vyžaduje existenci teoretického modelu před samotným zahájením procesu minimalizace. Tento teoretický model je možné vcelku jednoduše získat pro krystalické fáze, nicméně pro amorfní fázi to jednoduché není. Je proto zapotřebí mít v rámci kalibrační řady k dispozici čistý amorfní materiál, který ve studovaném vzorku tvoří amorfní podíl. Pro tento čistý amorfní materiál je nutné provést Rietveldovu analýzu samostatně. Při tom je třeba vhodnými profilovými funkcemi přibližně namodelovat průběh difrakčního záznamu tohoto materiálu a procesem minimalizace tento model zpřesnit.

Tímto způsobem získaný model amorfního příspěvku, respektive jeho parametry, se následně fixují při průběhu Rietveldovy analýzy dalších členů kalibrační řady a studovaného vzorku. Jediným parametrem modelu amorfního příspěvku, který je možné procesem minimalizace měnit, je jeho škálovací faktor. Po provedení Rietveldovy metody na členech kalibrační řady a studovaném vzorku jsou získány škálovací faktory jak jednotlivých krystalických fází, tak dané fáze amorfní. Ke stanovení amorfního podílu se využívají pouze škálovací faktory amorfní fáze.

Jak je uvedeno v kapitole 2.4.1 *Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy*, integrální intenzita je přímo úměrná škálovacímu faktoru, který je přímo úměrný příslušnému hmotnostnímu zlomku ve směsi. To neplatí pouze pro krystalické fáze, ale i pro fáze amorfní. Všechny členy kalibrační řady, u nichž je amorfní podíl znám, jsou tedy zvlášť podrobeny Rietveldově analýze. Pro každý tento člen je získán škálovací faktor amorfní fáze. Následně je

sestrojena kalibrační křivka a určena lineární závislost mezi amorfním podílem a jeho škálovacím faktorem. Tato závislost je dána obecně vztahem (31).

$$w_{\text{amorf}} = A \cdot S_{\text{amorf}} - B \quad (31)$$

Kde  $A$ ,  $B$  jsou konstanty charakterizující danou lineární závislost a  $S_{\text{amorf}}$  je škálovací faktor amorfní fáze. Na závěr je Rietveldově analýze podroben vzorek s neznámým amorfním podílem. Z této analýzy je získán škálovací faktor amorfní fáze a jeho dosazením do konkrétní podoby vztahu (31) je získána hodnota amorfního podílu.

Výhodou této metody je minimalizace nežádoucích vlivů (například mikroabsorpce), jelikož ty jsou zahrnuty v kalibraci. Je však nutné mít k dispozici vhodnou kalibrační řadu [18].

### 3.1.5 Metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze

Metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze (přeloženo z anglického Partial or no known crystal structure method) je metoda původně určena pro kvantitativní stanovení podílu krystalické fáze ve směsi v případě, kdy pro tuto fázi nejsou dostupné všechny nezbytné parametry krystalové struktury k provedení Rietveldovy analýzy. Za předpokladu, že pro amorfni fázi rovněž nejsou k dispozici parametry krystalové struktury, lze tuto metodu použít k jejímu kvantitativnímu stanovení [16].

Stejně jako v případě metody lineární kalibrace se jedná o celoprofilovou přímou metodu s využitím Rietveldovy analýzy. Rozdíl spočívá v tom, že se nevyužívá celá kalibrační řada. Je však zapotřebí mít k dispozici čistý amorfni materiál, který tvoří amorfni podíl ve studovaném vzorku. Nezbytné je také využití standardu s dokonalou krystalinitou.

Klasická Rietveldova metoda využívá vztah (24) pro stanovení hmotnostních zlomků jednotlivých fází. Ten je zde pro názornost opět uveden.

$$w_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (24)$$

Pro srovnání, metoda vnitřního standardu tento vztah využívá jen pro krystalické fáze a následně získané hodnoty koriguje na přítomnost amorfni podílu. Metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze však stanovovanou amorfni fázi (a její hmotnostní zlomek) zahrnuje do vztahu (24) přímo.

Obdobně jako je popsáno v kapitole 3.1.4 *Metoda lineární kalibrace*, je nutné nejprve získat Rietveldovou analýzou čistého amorfni materiálu model jeho difrakčního záznamu. Následně je provedena Rietveldova metoda na studovaném vzorku. Jejím výstupem jsou

škálovací faktory pro jednotlivé krystalické fáze a také škálovací faktor pro amorfni fázi. Tyto hodnoty jsou použity pro výpočet hmotnostního zlomku amorfniho podílu ve vztahu (24).

Problémem však je, že pro amorfni fázi není k dispozici parametr  $(ZMV)$ , který charakterizuje krystalovou strukturu. Tento parametr je však možné určit empiricky. Je nutno dodat, že v případě amorfni fáze nemá tento parametr skutečný fyzikální význam jako v případě krystalické fáze. Je možné jej však chápat jako konstantu úměrnosti mezi hmotnostním zlomkem a škálovacím faktorem. Pro určení parametru  $(ZMV)$  amorfni fáze je nutné připravit směs amorfniho materiálu a standardu s dokonalou krystalinitou o známém poměru hmotnostních zlomků. Na této směsi je provedena Rietveldova analýza. Ze získaných škálovacích faktorů pro standard  $S_{STD}$  a amorfni fázi  $S_{amorf}$ , známých hodnot hmotnostních zlomků  $w_{STD}$ ,  $w_{amorf}$  a konstanty pro standard  $(ZMV)_{STD}$  je vztahem (32) určena empiricky hodnota  $(ZMV)$  pro amorfni materiál.

$$(ZMV)_{amorf} = \frac{w_{amorf} S_{STD}}{w_{STD} S_{amorf}} (ZMV)_{STD} \quad (32)$$

Díky této empirické hodnotě parametru  $(ZMV)$  a hodnotám škálovacích faktorů získaných analýzou studovaného vzorku lze z dříve uvedeného vztahu (24) vypočítat hodnotu amorfniho podílu [18].

### 3.1.6 Metoda známých krystalických fází

Metoda známých krystalických fází (přeloženo z anglického Full structure method) je celoprofilovou přímou metodou využívající Rietveldovu analýzu. Ke stanovení amorfniho podílu pomocí této metody je nezbytné mít k dispozici čistý amorfni materiál, který ve studovaném vzorku tvoří amorfni podíl.

Stanovení amorfniho podílu je opět založeno na Rietveldově metodě, konkrétně na využití vztahu (24), který je zde pro názornost opět uveden.

$$w_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (24)$$

Snahou této metody je nahradit příspěvek amorfniho materiálu v difrakčním záznamu vhodnou krystalickou fází. K tomuto účelu je zapotřebí nejprve pořídit difrakční záznam čistého amorfniho materiálu. Zde je patrný hlavní rozdíl mezi touto metodou a metodou částečně známé či neznámé krystalické fáze. Ta modeluje difrakční záznam čistého amorfniho materiálu pouze pomocí vhodných profilových funkcí. Cílem metody známých krystalických fází je vyhledat vhodnou krystalickou fází v databázi, jejíž difrakční polohy a relativní intenzity by alespoň přibližně odpovídaly difrakčnímu záznamu čistého amorfniho materiálu.



Rietveldovou analýzou jsou následně minimalizovány odchylky mezi praktickým difrakčním záznamem čistého amorfního materiálu a teoretickým modelem vhodné krystalické fáze. To je realizováno pomocí zjemňování parametrů, kterými jsou hlavně velikost krystalitů a vnitřní napětí. Po procesu zjemňování jsou získány nízké hodnoty velikosti krystalitů a vysoké hodnoty vnitřního napětí. To způsobí dostatečné rozšíření difrakčních linií modelu zvolené krystalické fáze a přijatelnou shodu s difrakčním záznamem čistého amorfního materiálu. Pro potřeby další analýzy jsou parametry velikosti krystalitů a vnitřního napětí fixovány na určených hodnotách.

Následně je provedena Rietveldova analýza studovaného vzorku s neznámou hodnotou amorfního podílu. Jelikož amorfní příspěvek je nyní modelován krystalickou fází, je v podstatě provedena klasická Rietveldova metoda. Ze získaných šalovacích faktorů je možné ze vztahu (24) určit hmotnostní zlomky jednotlivých fází. Hmotnostní zlomek krystalické fáze využitý k modelování amorfního příspěvku odpovídá hodnotě amorfního podílu [18].

### 3.1.7 Metoda stupně krystalinity

Poslední zmíněnou metodou je metoda stupně krystalinity (přeloženo z anglického Degree of crystallinity method). Jedná se o přímou celoprofilovou metodu založenou na Rietveldově analýze. Oproti předchozím metodám však využívá jiný vztah pro výpočet krystalického podílu  $DoC$  ve studovaném vzorku (33).

$$DoC = \frac{\sum S_C}{\sum S_C + \sum S_A} \quad (33)$$

Kde  $\sum S_C$  označuje celkovou integrální intenzitu (plochu difrakčního záznamu) příslušející krystalickým fázím. Jedná se o sumu příspěvků od všech krystalických fází.  $\sum S_A$  označuje celkový příspěvek k ploše difrakčního záznamu od amorfního materiálu. Celkový obsah amorfního podílu  $w_{amorf}$  je pak určen vztahem (34).

$$w_{amorf} = 1 - DoC \quad (34)$$

Jelikož se jedná o přímou metodu založenou na Rietveldově analýze, je nutné mít k dispozici čistý amorfní materiál, který ve zkoumaném vzorku tvoří amorfní podíl. Rietveldovou analýzou čistého amorfního materiálu je opět získán model amorfního příspěvku. Tento model je možné získat jak způsobem popsáným v kapitole 3.1.4 *Metoda lineární kalibrace*, tak způsobem popsáným v kapitole 3.1.6 *Metoda známých krystalických fází*.

Následně je s využitím tohoto modelu provedena Rietveldova analýza na studovaném vzorku s neznámým amorfním podílem. Díky procesu zjemňování je získán teoretický difraktogram, který odpovídá experimentálnímu difrakčnímu záznamu. Jelikož se jedná

o matematický model, je možné jej rozložit na příspěvky od jednotlivých fází a určit celkovou intenzitu (plochu), kterou daná fáze k difrakčnímu záznamu přispívá. Dosazení takto získaných hodnot do vztahu (33) a (34) umožňuje určení amorfního podílu ve studovaném vzorku [18].

Metoda stupně krystalinity je opět omezena na určení obsahu konkrétního amorfního materiálu ve studovaném vzorku bez možnosti zahrnutí poruch krystalových struktur do celkového amorfního podílu. Rietveldova metoda je schopna vyřešit možné překrytí jednotlivých difrakčních linií. Proto odpovídá určený stupeň krystalinity krystalickému podílu ve vzorku. Existují také metody, ve kterých se určuje tzv. index krystalinity rovněž podle vztahu (33). V takovém případě se pracuje s celým difrakčním záznamem, případně jen s určitým rozmezím úhlů  $2\theta$ . Nevyužívá se však Rietveldova metoda, a není tedy možné jednoduše rozlišit překrytí jednotlivých difrakčních linií. Určený index krystalinity proto přesně neodpovídá krystalickému podílu ve vzorku a je nutná dodatečná kalibrace metodou kalibrační křivky pro určení tohoto podílu. Není-li k dispozici vhodná kalibrační řada a analýza je ukončena stanovením indexu krystalinity (příp. indexu amorficity), jedná se pouze o semikvantitativní stanovení. I takto určené indexy jsou však velmi cenné a vhodné například pro srovnání jednotlivých vzorků s obsahem amorfního podílu. Určení pouze semikvantitativní hodnoty je však rovněž vykoupeno jednodušším provedením. V takovém případě není realizována Rietveldova metoda, a není tedy nutné vyhodnocovat vzorek kvalitativně [22].

### **3.2 Srovnání a využitelnost metod pro stanovení amorfního podílu**

Pro stanovení hodnoty amorfního podílu ve vzorku je klíčová správná volba metody. Každá ze sedmi dříve zmíněných metod má svá specifika, přednosti i nedostatky. Volba vhodné metody závisí na mnoha faktorech. Důležitou roli hraje typ vzorku, jeho fázové složení, a to jak jeho rozmanitost, tak odlišnost absorpčních vlastností jeho jednotlivých fází. Je též nutné přihlédnout ke skutečnosti, zdali je amorfní příspěvek v difrakčním záznamu pozorovatelný. Je vhodné zohlednit, zda se jedná o jednorázovou analýzu, nebo o opakovanou analýzu podobných vzorků. Volba metody také závisí na znalosti či naopak neznalosti amorfního materiálu, který ve vzorku amorfní podíl tvoří.

V tabulce 1 jsou přehledně uvedeny jednotlivé metody stanovení amorfního podílu, jejich zařazení a důležité požadavky pro možnost jejich provedení.

**Tab. 1:** Přehled metod, jejich zařazení a hlavních požadavků [18].

Metoda	Přístup	Hlavní požadavky
úzkoprofilová	přímý	kalibrační řada
vnitřního standardu	nepřímý	standard dokonalé krystalinity
vnějšího standardu	nepřímý	standard dokonalé krystalinity
lineární kalibrace	přímý	kalibrační řada
částečně známé či neznámé krystalické fáze	přímý	čistý amorfni materiál + standard dokonalé krystalinity
známých krystalických fází	přímý	čistý amorfni materiál
stupně krystalinity	přímý	čistý amorfni materiál

Pro správnou volbu metody stanovení amorfního podílu je vhodné přihlédnout k následujícím doporučením:

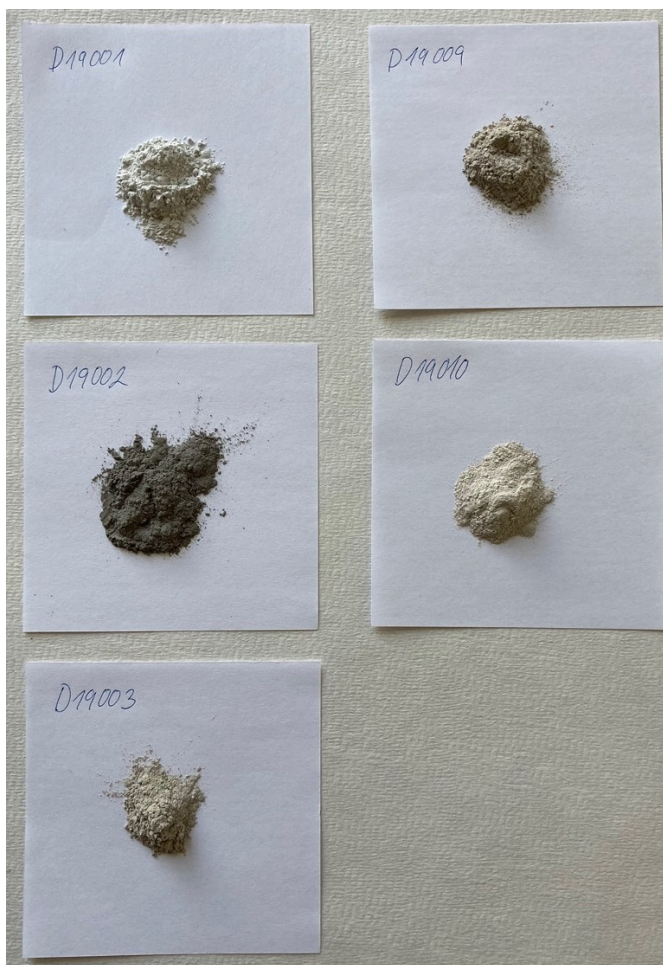
- Celoprofilové metody poskytují obecně vyšší přesnost než metody úzkoprofilové.
- Není-li v difrakčním záznamu patrný příspěvek amorfního podílu, je nutné využít nepřímou metodu (vnitřního či vnějšího standardu). Pro tyto metody je klíčová správná identifikace všech krystalických fází. Zůstane-li ve směsi neidentifikovaná fáze, dojde k falešnému zvýšení hodnoty amorfního podílu.
- Nepřímé metody jsou rovněž jediné, které jsou schopny zahrnout do celkového amorfního podílu i případné nedokonalosti v krystalových strukturách krystalických fází přítomných ve vzorku. Metody přímé jen určují obsah konkrétního amorfního materiálu. Teoreticky však umožňují stanovení podílů více amorfních fází, jsou-li ve směsi přítomné různé amorfni materiály.
- Je-li v difrakčním záznamu viditelný příspěvek amorfního podílu, je vhodnější využít metodu přímou.
- Metody využívající kalibrační křivku mívají nejvyšší přesnost, jelikož jsou v kalibraci ošetřeny i jevy snižující přesnost analýzy (například mikroabsorpce). Při opakovaných analýzách stejných typů vzorků je navíc možné využít stejnou kalibrační řadu. Pro jednorázové analýzy však není příprava kalibrační řady příliš praktická.
- Při jednorázové analýze vzorku, ve kterém amorfni materiál tvořící amorfni podíl není znám, je vhodné využít metodu nepřímou.
- Je-li úkolem pouze porovnat vzorky z hlediska obsahu amorfního podílu, není nezbytné tento podíl určovat zcela přesně. Postačuje jednodušší stanovení indexu krystalinity [18].

### 3.3 Analýza vzorků vysokopecní strusky

V této části bakalářské práce je uveden ucelený postup analýzy pěti vzorků vysokopecní strusky. Tyto vzorky byly poskytnuty v rámci projektu „Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů“ (CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008426).

Projekt je orientován na získávání vědeckých poznatků, které budou následně vést k eliminaci nežádoucích environmentálních vlivů velkoobjemových odpadních produktů z metalurgické výroby, dále přispějí k nárůstu jejich materiálového využití, respektive zvýší hodnotu produktů získávaných z původně odpadních materiálů metalurgických a souvisejících provozů [1].

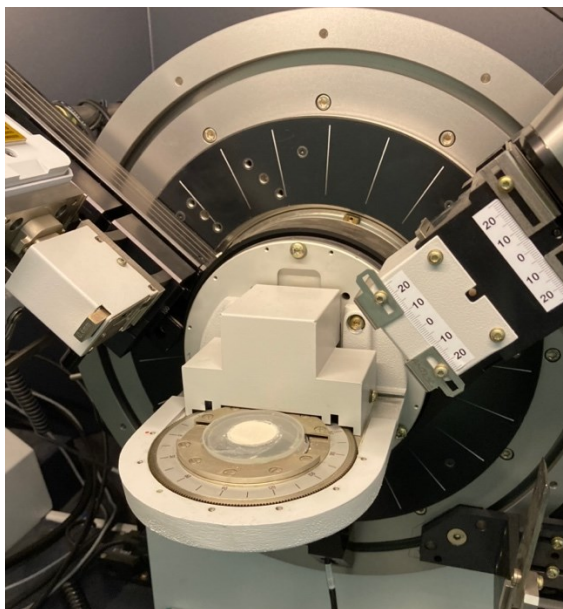
Vzorky nesou označení D19001, D19002, D19003, D19009 a D19010. Na obrázku 21 jsou vyfoceny ve stavu, v jakém byly dodány.



**Obr. 21:** Dodané vzorky vysokopecní strusky.

### 3.3.1 Příprava vzorků

Vzhledem k charakteru dodaných vzorků (jemný prášek) nebylo nutné provádět žádné dodatečné úpravy. Jednotlivé vzorky byly napěchovány do plochého držáku difraktometru a umístěny do difrakční sestavy (viz obrázek 22).



Obr. 22: Umístění vzorku v difrakční sestavě.

### 3.3.2 Parametry měření

Difrakční záznamy vzorků byly pořízeny na přístroji Bruker D8 Advance od firmy Bruker AXS. Jedná se o difraktometr s Bragg-Brentanovým parafokusačním uspořádáním v reflexním módu typu  $\theta/2\theta$ . Difraktometr byl vybaven pozičně citlivým detektorem VÅNTEC. Jako zdroj byla využita kobaltová rentgenová lampa ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ) žhavená za podmínek urychlovacího napětí o hodnotě 35 kV a proudu 25 mA. Divergence primárního svazku byla omezena 2mm štěrbinou. Sběr dat byl realizován v režimu Lock Coupled se skenováním v rozmezí  $3\text{--}80^\circ 2\theta$ . Inkrement byl nastaven na hodnotu  $0,03^\circ 2\theta$  a rychlost skenování 0,8 sekund na každém kroku.

### 3.3.3 Kvalitativní vyhodnocení

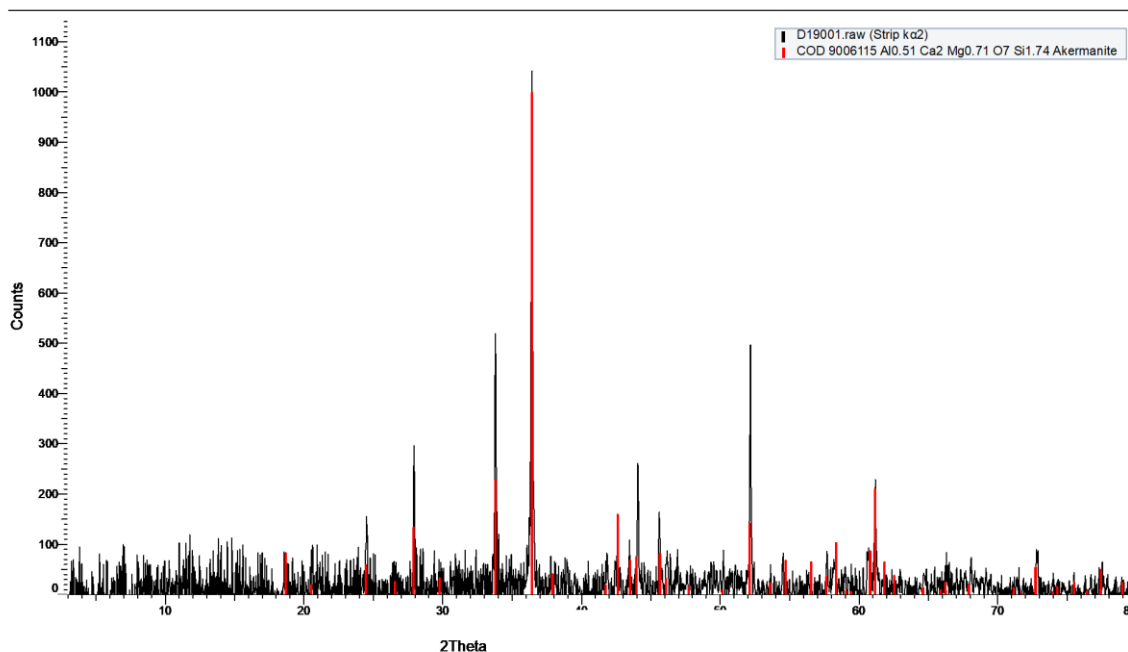
V tabulce 2 jsou uvedena data z rentgenové fluorescenční spektroskopie, která byla poskytnuta společně se vzorky. Vzhledem k tomu, že cílem této analýzy byla kvantifikace amorfního podílu a zvolená metoda pro stanovení amorficity nevyžadovala důkladnou kvalitativní fázovou analýzu, byla u každého vzorku kvalitativně stanovena pouze majoritní fáze. Tou byl ve všech případech akermanit,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,71}\text{Si}_{1,74}\text{Al}_{0,51}\text{O}_7$ . Tato identifikace je

v souladu s daty z rentgenové fluorescenční spektroskopie. Na obrázcích 23–27 jsou zobrazeny pořízené difrakční záznamy jednotlivých vzorků. Odečet pozadí, odstranění  $K_{\alpha 2}$  linií a kvalitativní vyhodnocení bylo provedeno v programu DIFFRAC.EVA s využitím databáze PDF 2 RELEASE 2014 (International Centre for Diffraction Data).

**Tab. 2:** Chemické složení přepočtené na oxidy z rentgenové fluorescenční spektroskopie.

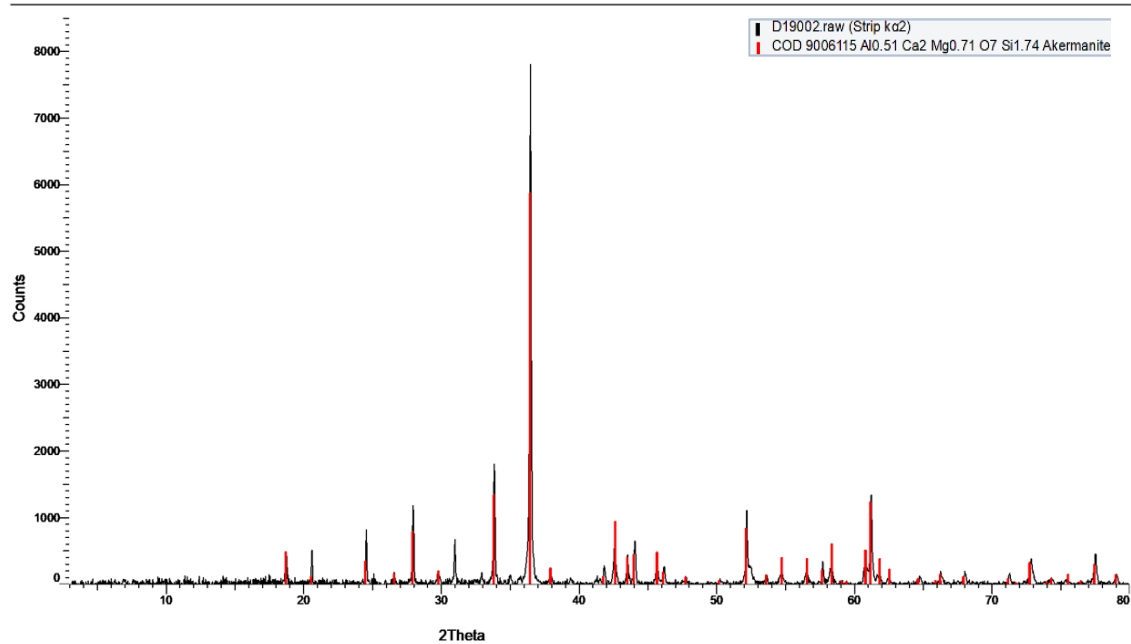
Složení [hm. %]	NaO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Vzorek										
D19001	0,302	11,455	6,207	39,051	1,261	0,296	38,114	0,320	0,529	1,628
D19002	0,349	11,079	6,702	36,652	1,261	0,280	36,071	0,362	0,500	2,761
D19003	0,288	9,298	5,962	37,770	1,334	0,270	39,631	0,313	0,559	1,790
D19009	0,309	8,422	7,569	36,567	1,558	0,316	40,729	0,332	0,471	1,688
D19010	0,203	6,190	5,398	37,133	2,317	0,194	44,181	0,280	0,352	1,521

D19001



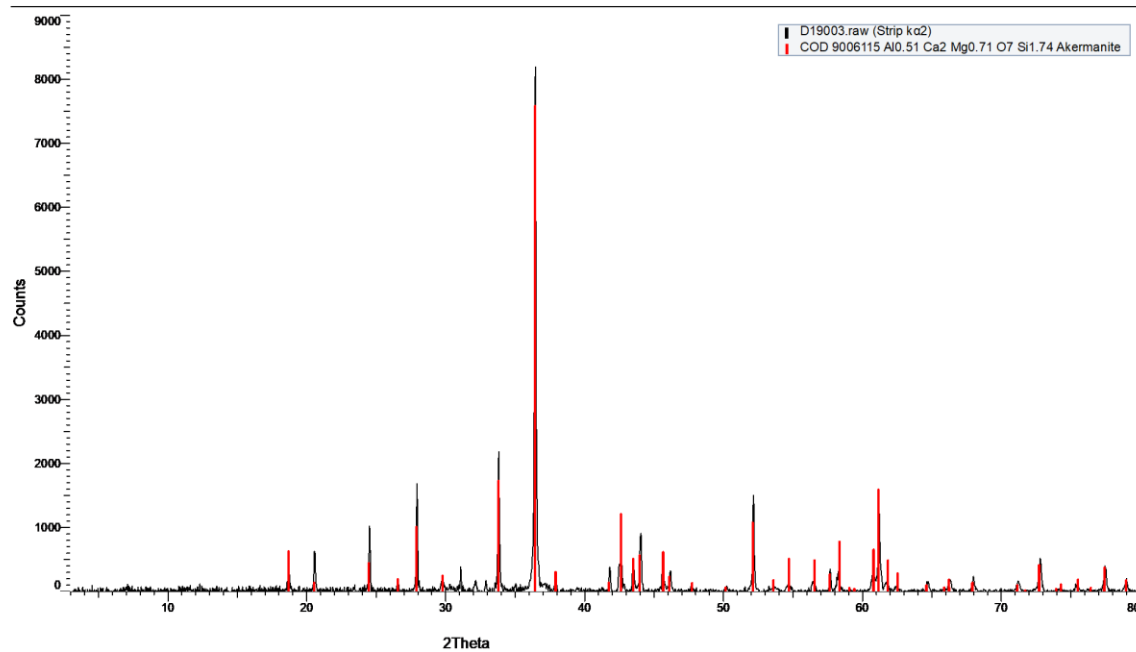
**Obr. 23:** Difrakční záznam s vyhodnocením vzorku D19001.

D19002



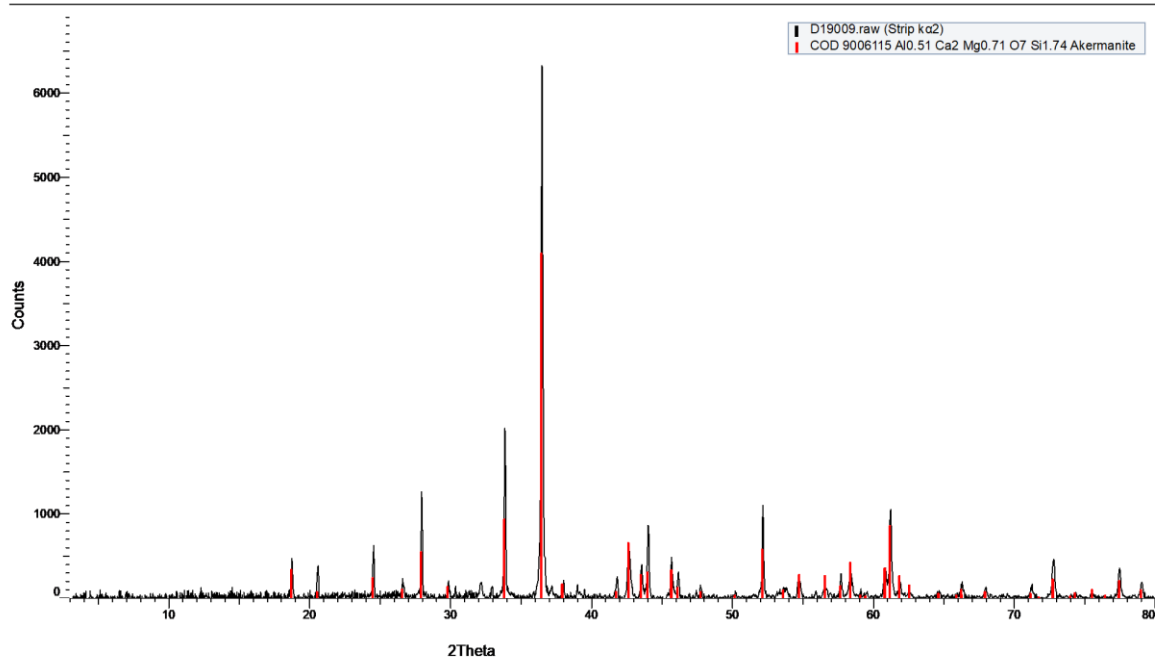
**Obr. 24:** Difrakční záznam s vyhodnocením vzorku D19002.

D19003



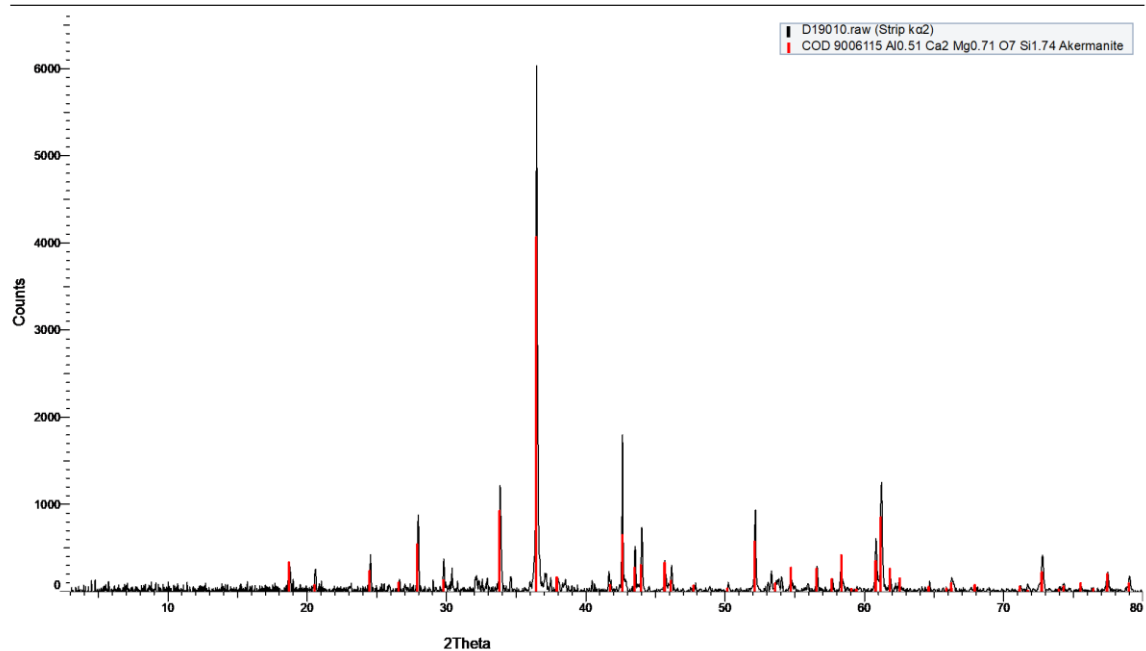
**Obr. 25:** Difrakční záznam s vyhodnocením vzorku D19003.

D19009



**Obr. 26:** Difrakční záznam s vyhodnocením vzorku D19009.

D19010



**Obr. 27:** Difrakční záznam s vyhodnocením vzorku D19010.



### 3.3.4 Stanovení amorfního podílu

Vysokopecní strusky mívají obvykle podobné chemické složení, avšak jejich fázová kompozice se může výrazně lišit v závislosti na parametrech procesu jejich zpracování. Fázové složení pak může být velmi rozmanité. Mnohé metody stanovení amorfního podílu uvedené v této práci jsou založeny Rietveldově metodě. Jejich přesnost je tak velmi závislá na správné kvalitativní fázové analýze, což může představovat časově velmi náročný proces. Navíc je nutné zohlednit, že v mnoha případech není nezbytné stanovit absolutní hodnotu amorfního podílu v daném vzorku, nýbrž jen srovnat vzájemně jednotlivé vzorky. To bývá častou praxí v případech, kdy se zkoumá, jaký vliv mají parametry procesu zpracování vzorků na jejich výsledný amorfní podíl. Metoda indexu krystalinity, jako semikvantitativní stanovení amorfního podílu, se v takových případech jeví jako nejvhodnější. Z toho důvodu byly touto metodou stanoveny indexy krystalinity (resp. amorficity) pro analyzované vzorky vysokopecní strusky.

Hodnoty indexu krystalinity a amorficity pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 3. Toto vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu DIFFRAC.EVA, který nabízí inteligentní funkci *krystalinita*, jež je schopna tyto hodnoty určit podle dříve zmíněných vztahů (33/34). Před samotným stanovením byla ve stejném programu provedena subtrakce pozadí a odstranění  $K\alpha_2$  linií. Indexy krystalinity (resp. amorficity) byly určeny vždy z celého difrakčního záznamu, tedy z rozmezí  $3\text{--}80^\circ 2\theta$ .

**Tab. 3:** Hodnoty indexů krystalinity a amorficity pro jednotlivé vzorky.

Vzorek	Index krystalinity [%]	Index amorficity [%]
D19001	47,5	52,5
D19002	77,9	22,1
D19003	79,8	20,2
D19009	74,2	25,8
D19010	75,2	24,8

Jak je z výsledků patrné, vzorek D19001 obsahoval nejvyšší amorfní podíl, což lze usoudit na první pohled i ze samotného difrakčního záznamu. Pro určení přesné hodnoty amorfního podílu by bylo nutné získané hodnoty indexů kalibrovat metodou kalibrační křivky. To však nebylo možné, jelikož k dispozici nebyly standardní vzorky se známým krystalickým či amorfním podílem. Ovšem pro potřeby vzájemného srovnání jednotlivých vzorků a získání přijatelné představy o jejich amorfním podílu tyto semikvantitativní hodnoty dostačují.

## 4 Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo uceleně prezentovat metody umožňující kvantitativní stanovení amorfního podílu v analyzovaných materiálech pomocí dat z rentgenové práškové difrakční analýzy. Dalším úkolem bylo vhodně zvolenou metodou stanovit amorfní podíl v pěti vzorcích vysokopecní strusky.

V teoretické části byly popsány a vysvětleny základní principy rentgenového záření, teorie rentgenové difrakce a rentgenových difrakčních metod. Důkladné studium těchto teoretických základů bylo stěžejním předpokladem pro pochopení teorie Rietveldovy metody, na níž je založena většina uvedených metod stanovení amorfního podílu.

V praktické části bylo prezentováno celkem sedm metod umožňujících kvantitativní stanovení amorfního podílu. Jak bylo zmíněno, tyto metody nejsou v dostatečné míře pokryty v české literatuře, proto byly jejich české názvy v samotném textu doplněny o originální názvy v angličtině, pod nimiž jsou v odborné literatuře dohledatelné. Prezentována byla metoda úzkoprofilová, metoda vnitřního a vnějšího standardu, metoda lineární kalibrace, metoda částečně známé či neznámé krystalické fáze, metoda známých krystalických fází a metoda stupně krystalinity. Zvláštní kapitola byla věnována srovnání jednotlivých metod a shrnutí nutných požadavků na jejich provedení. Uvedena byla rovněž doporučení pro volbu vhodné metody v závislosti na typu vzorku, žádané přesnosti analýzy a využití získaných dat.

V další fázi bakalářské práce byl uveden ucelený postup analýzy pěti vzorků vysokopecní strusky. Tyto vzorky byly poskytnuty v rámci projektu „*Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů*“ (CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008426). Projekt je orientován na získávání vědeckých poznatků, které budou následně vést k eliminaci nežádoucích environmentálních vlivů velkoobjemových odpadních produktů z metalurgické výroby, dále přispějí k nárůstu jejich materiálového využití, respektive zvýší hodnotu produktů získávaných z původně odpadních materiálů metalurgických a souvisejících provozů [1].

Pro analýzu amorfního podílu ve vzorcích vysokopecní strusky byla zvolena metoda stupně krystalinity. Přesněji, jednalo se o její zjednodušenou variantu v literatuře označovanou jako metoda indexu krystalinity. Rozdíl spočíval v tom, že pro určení indexu krystalinity (resp. indexu amorficity) nebyla využita Rietveldova metoda. Nebylo tedy nutné vzorky vyhodnocovat kvalitativně, což může být velice náročný proces, jelikož fázové složení vysokopecních strusek bývá obecně velmi rozmanité. Je však nutné zdůraznit, že tato metoda

je považována pouze za semikvantitativní. Přesnějších hodnot krystalického (resp. amorfního) podílu mohlo být dosaženo dodatečnou kalibrací metodou kalibrační křivky. K dispozici bohužel nebyly vhodné standardní vzorky, které by tuto kalibraci umožňovaly. Analýzou získané indexy amorficity jsou tedy vhodné spíše pro komparativní účely mezi jednotlivými vzorky, nicméně pro získání hrubé představy o hodnotě amorfního podílu ve studovaném materiálu dostačují.

Analyzované vzorky vysokopecní strusky nesly označení D19001, D19002, D19003, D19009 a D19010. Hodnoty jejich indexu amorficity činily analogicky 52,5 %; 22,1 %; 20,2 %; 25,8 %; 24,8 %. Kvalitativně byla vyhodnocena pouze majoritní krystalická fáze, kterou byl ve všech analyzovaných vzorcích akermanit, což bylo v souladu s daty z rentgenové fluorescenční spektroskopie.

V rámci experimentální části závěrečné práce jsem se naučil obsluhovat rentgenový práškový difraktometr, seznámil jsem se s programem pro profilovou a strukturní analýzu práškových difrakčních dat DIFFRACplus TOPAS. Rovněž jsem se naučil pracovat s programem DIFFRAC.EVA, pomocí kterého bylo provedeno jak kvalitativní vyhodnocení majoritní fáze, tak určení indexů krystalinity (resp. amorficity).

Ačkoliv bylo téma bakalářské práce velmi rozsáhlé, domnívám se, že bylo zpracováno uceleně a logicky. Stále je však ponechán dostatečný prostor pro práce navazující na tuto problematiku. Bylo by zajímavé porovnat přesnost výsledků jednotlivých metod při studiu standardních vzorků se známým amorfním podílem nebo studovat vlivy parametrů měření a přípravy vzorků na přesnost kvantitativní analýzy.

## Seznam použité literatury

- [1] *Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů* [online]. [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <http://smwm.vsb.cz/cs/>
- [2] TOPINKOVÁ, Michaela. *Anorganická pojiva* [online]. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2021-5-4]. ISBN 978-80-248-3366-8. Dostupné z: [http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin\\_Animace/Opory/02\\_Metalurgicke\\_inzenyrstvi/18\\_Anorganicka\\_pojiva/Topinkova\\_Anorganicka\\_pojiva.pdf](http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/18_Anorganicka_pojiva/Topinkova_Anorganicka_pojiva.pdf)
- [3] NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. Brief history of X-ray tube patents. *World Patent Information* [online]. 2014, **37**, 48-53 [cit. 2021-03-31]. DOI: 10.1016/j.wpi.2014.02.008. ISSN 01722190. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0172219014000374>
- [4] JENKINS, Ron a Robert L. SNYDER. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: John Wiley, c1996, 404 s. ISBN 0-471-51339-3.
- [5] ČECH BARABASZOVÁ, Karla, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Michal RITZ, Sylva HOLEŠOVÁ a Grażyna SIMHA MARTYNKOVÁ. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-810-6.
- [6] Rentgenové záření. *Fyzika v moderním lékařství* [online]. [cit. 2021-03-31]. Dostupné z: <http://cz7asm.wz.cz/fyz/index.php?page=renzar>
- [7] ŠVEC, Jiří. Radioaktivita a ionizující záření: *Doplňující učební text pro předměty Bakalářská fyzika, Aplikovaná fyzika, Ochrana před zářením* [online]. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005 [cit. 2021-02-11]. ISBN 80-86634-62-0. Dostupné z: <https://www.fbi.vsb.cz/export/sites/fbi/050/.content/galerie-souboru/studijni-materialy/zareni.pdf>
- [8] PACHEROVÁ, Oliva. *Metody zkoumání krystalové struktury* [online]. V Praze: České vysoké učení technické, 2003 [cit. 2021-03-31]. ISBN 80-010-2848-8. Dostupné z: <https://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/HP2003-08.pdf>

- [9] KLIKA, Zdeněk, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ. *Strukturní a texturní analýza: studijní opora* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2013 [cit. 2021-02-11]. ISBN 978-80-248-3341-5. Dostupné z: [http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin\\_Animace/Opory/01\\_Procesni\\_inzenyrstvi/02\\_Strukturni\\_a\\_texturni\\_analyza/Klika\\_Strukturna%20a%20texturni%20analyza.pdf](http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/01_Procesni_inzenyrstvi/02_Strukturni_a_texturni_analyza/Klika_Strukturna%20a%20texturni%20analyza.pdf)
- [10] COPE, Thomas D. The rittenhouse diffraction grating. *Journal of the Franklin Institute* [online]. 1932, **214**(1), 99-104 [cit. 2021-02-11]. DOI: 10.1016/S0016-0032(32)90007-6. ISSN 00160032. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016003232900076>
- [11] AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2019, **105**(7-8), 3289-3302 [cit. 2021-03-31]. DOI: 10.1007/s00170-019-04508-1. ISSN 0268-3768. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-019-04508-1>
- [12] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG DIFRAKCE V MATERIÁLOVÉM VÝZKUMU* [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně, 2011 [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/MSS/Vyukove\\_texty\\_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf)
- [13] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA? *Chemické listy* [online]. 2008, **102**, 889–901 [cit. 2021-04-09]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_10\\_889-901.pdf](http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf)
- [14] RTG prášková difraktometrie: Principy difrakce RTG svazku RTG difrakční experimenty RTG difraktometry. *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. 3.12.2009 [cit. 2021-03-31]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/podzim2009/G8601k/um/cast4-experimenty.pdf>
- [15] O'CONNOR, Brian H. a Mark D. RAVEN. Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures. *Powder Diffraction* [online]. 1988, **3**(1), 2-6 [cit. 2021-04-09]. DOI: 10.1017/S0885715600013026. ISSN 0885-7156. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/258972409>

- [16] SCARLETT, Nicola V. Y. a Ian C. MADSEN. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction* [online]. 2006, **21**(4), 278-284 [cit. 2021-04-09]. DOI: 10.1154/1.2362855. ISSN 0885-7156. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/243571513>
- [17] NITSCH, K. a M. RODOVÁ. Růst krystalů – reálné krystaly. *Škola růstu krystalů: sborník přednášek* [online]. Praha: Maxdorf, 2002, 1-11 [cit. 2021-04-11]. ISBN 80-85912-86-4. Dostupné z: [https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2002\\_1Nitsch.pdf](https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2002_1Nitsch.pdf)
- [18] MADSEN, Ian C., Nicola V. Y. SCARLETT a Arndt KERN. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie* [online]. 2011, **226**(12), 944-955 [cit. 2021-04-11]. DOI: 10.1524/zkri.2011.1437. ISSN 0044-2968. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/258553340>
- [19] DE LA TORRE, A. G., S. BRUQUE a M. A. G. ARANDA. Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2001, **34**(2), 196-202 [cit. 2021-04-11]. DOI: 10.1107/S0021889801002485. ISSN 0021-8898. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/200045464>
- [20] LIU, Junxiang, Qingbo YU, Wenjun DUAN a Qin QIN. Experimental investigation of glass content of blast furnace slag by dry granulation. *Environmental progress & sustainable energy* [online]. 2015, **34**(2), 485-491 [cit. 2021-04-11]. DOI: 10.1002/ep.12024. ISSN 19447442. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/265605244>
- [21] WINBURN, Ryan, Stephanie L. LERACH, Bryan R JARABEK, Dean GRIER, Marissa A. WISDOM a Gregory J. MCCARTHY. Quantitative XRD Analysis of Coal Combustion By-Products by the Rietveld Method. Testing with Standard Mixtures. *Advances in X-ray Analysis* [online]. 2000, **42**, 387-396 [cit. 2021-04-18]. ISSN 2631-3626. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/237623046>
- [22] RIELLO, P. Quantitative Analysis of Amorphous Fraction in the Study of the Microstructure of Semi-crystalline Materials. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, 167-184 [cit. 2021-04-19]. ISBN 978-3-642-07352-6. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06723-9\\_7](http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06723-9_7)